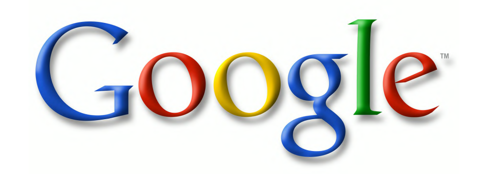
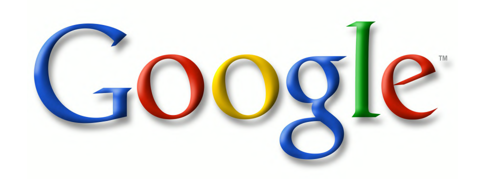


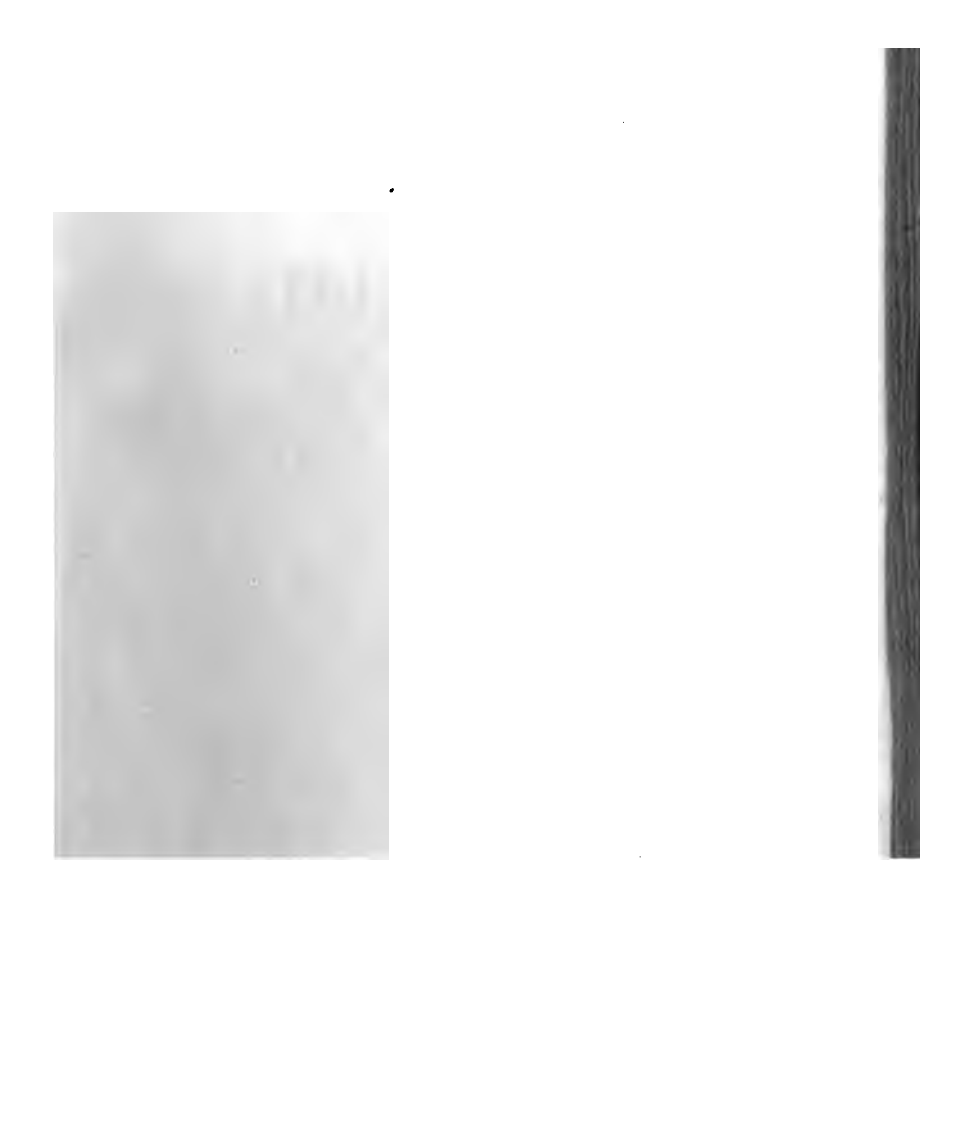




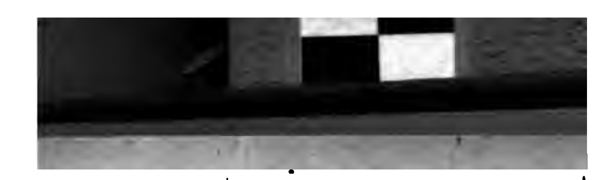












LA GRANDE

INDUSTRIE CHIMIQUE MINÉRALE

POTASSE — SOUDE — CHLORE — IODE — BROME

LA GRANDE

INDUSTRIE CHIMIQUE MINÉRALE

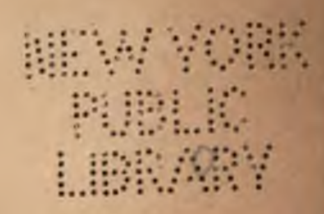
POTASSE — SOUDE — CHLORE — IODE — BROME

PAR

E. SOREL,

Ancien Ingénieur des Manufactures de l'État.





PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1904



INTRODUCTION

Le premier ouvrage de la série intitulée « La grand industrie chimique minérale » est relatif aux dérivés industriels du soufre, de l'azote, des phosphates et des métaux.

Cet ensemble d'industries constitue un tout et, dans nombre de localités, on trouve des usines traitant ou produisant un ou plusieurs de ces différents dérivés sans s'occuper de ceux qui font l'objet du présent livre. Pour la production de ceux-ci, au contraire, nous serons presque toujours amenés à recourir aux corps dont l'auteur a donné ci-dessus l'énumération, et à deux autres, les chlorures naturels.

Nous aurons ainsi à étudier l'industrie de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude, l'industrie de la soude soit par la méthode de Leblanc, soit par la méthode à l'ammoniaque, l'industrie du chlore.

Sur ces industries viennent se brancher quelques autres moins importantes.

Bien que l'industrie de la soude par la méthode de Leblanc, considérée dans son ensemble, recule peu à peu devant ses rivales, et paraisse appelée à disparaître dans un avenir prochain, l'auteur lui a conservé une large part de son travail, d'un côté,

CHAPITRE I

INDUSTRIE SAUNIÈRE

SEL MARIN ET SEL GEMME.

Généralités. — Le chlorure de sodium, vulgairement désigné sous le nom de sel marin, est une des substances les plus nécessaires aux besoins de l'homme.

Cette importance exceptionnelle du sel dans la vie pratique explique le chiffre élevé de sa consommation : il joue un grand rôle dans l'alimentation, est utile à l'agriculture et sert de base à la fabrication de tous les composés de la soude.

L'alimentation de l'homme et des animaux est un des grands débouchés de l'industrie saunière. Chaque homme consomme annuellement, en effet, suivant les contrées et les usages, de 5 à 10 kilogrammes de sel. On peut admettre une moyenne générale de 7 kilogrammes pour la France, de 9 kilogrammes pour l'Angleterre. L'utilité de ce corps est si grande et son besoin si impérieux que nous le voyons figurer au nombre des marchandises les plus recherchées dans les contrées où il est rare. Au centre de l'Afrique on importe, en guise de monnaie, des barres de sel fabriquées sur les bords de la Mer Rouge, et les enfants courent après un morceau de sel, comme les nôtres après un bonbon. Le voyageur allemand Schweinfürth raconte que certains nègres sont réduits à brûler la fiente des animaux et à la lessiver pour obtenir une solulion saumâtre sans laquelle ils ne pourraient vivre.

relle rendrait repoussants : so
du sucre et des épices. Mais i
beaucoup plus important, et s
pensable. Chez tout être qui
jeune âge, à l'alimentation exclu
excité par l'ingestion d'aliments,
riche en chlore, indispensable
stomacal, la pepsine.

Le sel rend naturellement aux
qu'à l'homme et leur est tout
vient-on à placer dans la mangeoi
voit bientôt creusé de sillons,
l'auront léché chaque jour, au gr
mentation et de leur santé. En
blocs de sel dans les mangeoires
chevaux, bœufs ont à leur dispos

En Suisse et en Angleterre, la
les bœufs et les chevaux est de 1

En Belgique, le gouvernement
la nécessité de l'emploi du sel
agricoles, et réglé

cole, Boussingault, à sa ferme de Bechelbronn (Alsace), faisait distribuer 52 grammes de sel par bête à l'étable, en y ajoutant à certaines époques de l'année 17 grammes de sulfate de sodium. L'usage de ce corps est très répandu au delà du Rhin. Les éleveurs sont d'accord pour lui attribuer une influence rafraîchissante très favorable à l'hygiène des animaux. Ceux-ci accusent une meilleure santé et sont surtout affranchis d'une foule d'accidents dérivant d'une mauvaise digestion, principalement dans les années où les fourrages sont détériorés.

Le sel paraît un préservatif contre les maladies intestinales ou vermineuses, contre la cachexie aqueuse qui décime parfois les bêtes à laine, contre la fluxion périodique chez les chevaux. Nombre d'éleveurs affirment que les bestiaux, sous l'influence d'une alimentation salée raisonnable, acquièrent plus vite leur développement et s'engraissent plus complètement. Les vaches donnent un lait meilleur et plus abondant.

Ce serait, d'après cela, au bas prix du sel que les Suisses et les populations d'outre-Rhin devraient la supériorité de leur bétail et la possibilité d'en inonder nos marchés malgré les tarifs douaniers.

Sel dénaturé. — En France, l'emploi du sel ne s'est pas développé, à cause de l'impôt relativement énorme qui frappe cette matière première. Le quintal de sel qui vaut, à la mine, de 1 fr. 50 à 2 francs supporte un impôt de 10 francs ; son emploi en nature, est donc onéreux, sinon impossible pour l'agriculteur. Toutefois, une disposition libérale de la loi, malheureusement peu connue dans nos campagnes, permet de fournir aux animaux du sel dénaturé, c'est-à-dire rendu impropre à notre usage personnel. Il est alors exempt de droits. On dénature le sel pour l'agriculture suivant plusieurs formules : la plus employée consistait jadis à ajouter au sel un mélange d'ocre, de mélasse et de poudre d'absinthe. On dénature

plus souvent maintenant, pour les usages agricoles, en ajoutant au sel 10 pour 100 de son poids de tourteaux de graines oléagineuses : le dénaturant est donc un aliment.

Le sel contenant 98 pour 100 de chlorure de sodium pur est vendu, après dénaturation, au Comptoir de vente des sels de l'Est à Nancy, 5fr,50 les 100 kilogrammes. Les cultivateurs peuvent, s'y procurer, sans formalités, des quantités de sel inférieures à 500 kilogrammes. Au-delà de ce chiffre, ils doivent fournir un certificat du maire indiquant le nombre d'hectares qu'ils cultivent et le nombre de bêtes qu'ils possèdent.

Le sel, ainsi dénaturé, est très utilement ajouté en grains à la dose de 1 kilogramme pour 100 kilogrammes au foin, surtout aux fourrages des prairies artificielles. Le mieux est de faire l'addition du sel, par tamisage, au moment où l'on emmagasine le fourrage, par ce qu'alors le sel se dissout dans l'humidité que contient encore la matière végétale, s'y répartit uniformément, et agit, comme antiseptique, pour s'opposer au développement des moisissures et aux altérations profondes que subissent les fourrages engrangés en grandes masses.

Cette pratique est surtout recommandable quand il s'agit de foin rentré par un temps humide, à plus forte raison quand il a été vasé, sablé, ou qu'il a subi des pluies abondantes et des inondations au moment de la récolte. Dans ce cas, il est prudent de porter la dose à 2 kilogrammes par 100 kilogrammes.

Certaines industries font dénaturer leur sel au noir de fumée, à la chaux en poudre, même à la poudrette. Généralement elles emploient le sel égrugé dénaturé : toutefois la tannerie préfère le sel blanc fin-fin dénaturé à la naphtaline.

Depuis quelques années, on emploie le sel pour faire fondre la neige dans les rues. La ville de Paris, en vertu d'une autorisation ministérielle spéciale, utilise le sel égrugé naturel, sans payer de droits : les autres villes et

les chemins de fer préfèrent les sels raffinés dénaturés, dont l'action est plus rapide.

Ajoutons que les fabricants de sel du bassin de Meurthe-et-Moselle, pour imiter les sels gris de l'Ouest, recherchés par quelques clients, salissent leurs sels raffinés trop blancs, par de l'eau trouble argileuse.

Usages du sel marin. — Outre les emplois agricoles du sel marin dont il a été question ci-dessus, et qui ne sont pas assez développés dans notre pays, et son utilisation comme condiment, le sel marin est consommé en énorme quantité pour la conservation de diverses matières alimentaires, viandes, poissons, de matières animales diverses, comme les peaux.

Dans l'industrie, il est employé au vernissage de certaines poteries, mais surtout dans la grande industrie chimique à la fabrication du sulfate de sodium et de l'acide chlorhydrique ; il sert à la fabrication de la soude par la méthode de Leblanc, où l'on emploie le sulfate de sodium, et par la méthode par l'ammoniaque où l'on utilise directement soit le sel, soit l'eau salée.

Aussi la consommation de sel est énorme. En Europe, elle dépasse annuellement 4 millions de tonnes. La France, à elle seule, en produit près de 500 000 tonnes par ses mines et ses sources salées, et environ 300 000 tonnes par ses salines maritimes.

Propriétés du chlorure de sodium. — Le chlorure de sodium, à l'état pur, est un corps transparent, incolore. On le trouve parfois à l'état de sel gemme sous cette forme, surtout à la base des bancs : mais le plus souvent le sel gemme, soit à cause de l'irrégularité de sa structure ou de la petitesse des cristaux qui le constituent, se présente comme un corps blanc, simplement translucide, parfois même opaque. Le chlorure de sodium cristallisé a pour poids spécifique 2,162 à 16° ; fondu, il a pour poids spécifique 2,125 à 2,150.

Le chlorure de sodium pur a pour composition :

Na.	23,06	39,410	pour 100
Cl.	35,45	60,590	—

Au-dessus de 0°, le chlorure de sodium solide est anhydre et cristallise dans le système régulier ; il contient de l'eau-mère qui le fait décrépiter quand on le chauffe brusquement. Au-dessous de — 10°, il donne un hydrate, $NaCl, 2H^2O$, en forme de tables hexagonales, qui, sous l'influence d'une très faible élévation de température, se transforment rapidement en un amas de cristaux anhydres et une solution saturée. Vers — 23°, le sel cristallise en aiguilles ayant pour composition $NaCl, 10H^2O$.

Le chlorure de sodium fond vers 770° en un liquide transparent et mobile. Au rouge, il est très sensiblement volatil ; aussi voit-on se former des vapeurs blanches quand on coule, à travers l'air, du sel fondu : par suite, du sel chauffé dans la flamme de l'alcool ou du gaz donne la coloration jaune de la flamme de sodium. Au rouge, il est facilement entraîné par un courant d'air ou de vapeur.

Le chlorure de sodium, même pur, est légèrement hygroscopique ; à l'état brut, il l'est fortement à cause du chlorure de magnésium qui l'accompagne.

Le chlorure de sodium est soluble dans l'eau, mais sa solubilité ne croît pas notablement quand la température s'élève.

D'après Poggiale, 100 parties d'eau en dissolvent :

à — 15°. .	32,73 parties.		à 40°. .	36,64 parties.
— 10 . .	33,49 —		60 . .	37,25 —
— 5 . .	34,22 —		70 . .	37,88 —
0 . .	35,52 —		80 . .	38,22 —
5 . .	35,63 —		90 . .	38,87 —
9 . .	35,74 —		100 . .	39,61 —
14 . .	35,87 —		109,7. .	40,35 —
25 . .	36,13 —			

M. de Coppet a publié, en 1883, des chiffres un peu différents. Définissant la solubilité d'après la quantité dissoute par 100 parties d'eau, il a trouvé que la solubilité du chlorure de sodium est représentée par une ligne droite à partir de 20°. Les nombres théoriques ont été calculés d'après la formule d'interpolation :

$$S = 34,350 + 0,0527t.$$

Le tableau suivant donne la comparaison entre les chiffres observés et les chiffres calculés.

TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ		DIFFÉRENCE
	OBSERVÉE	CALCULÉE	
+ 20°,00	35,90	35,41	— 0,49
+ 25 45	35,90	35,68	— 0,22
+ 38 55	36,52	36,39	— 0,13
44 50	36,20	36,70	+ 0,50
44 75	36,64	36,72	+ 0,08
52 50	37,04	37,13	+ 0,09
59 93	37,14	37,52	+ 0,38
70 00	38,10	38,15	+ 0,05
74 45	37,96	38,28	+ 0,32
82 05	38,41	38,68	+ 0,27
86 07	38,47	38,93	+ 0,46
93 65	38,90	39,29	+ 0,39
101 70	40,76	39,72	— 1,02
108 40	41,20	40,07	— 1,13
109 73	40,38	40,14	— 0,24

Cette propriété du sel marin est très importante dans l'industrie saunière ; en effet, dès que la solution a été amenée à saturation, à la température ordinaire, il suffit d'évaporer la liqueur à une température telle que l'eau s'échappe facilement pour voir bientôt se produire un dépôt de sel, sans qu'on ait, comme le plus souvent, à

laisser refroidir la liqueur pour recueillir les cristaux
Comme la plupart des sels qui accompagnent le chlorur
de sodium dans la nature sont beaucoup plus solubles
chaud qu'à froid, la concentration nous fournira facile
ment un sel très pur.

POIDS SPÉCIFIQUE DES DISSOLUTIONS DE SEL MARIN

NaCl POUR 100	POIDS SP. à $\frac{15°}{15}$ d'après Gerlach	POIDS SP. à 20° d'après Schiff	NaCl POUR 100	POIDS SP. à $\frac{15°}{15}$ d'après Gerlach	POIDS SP. à 20° d'après Schiff
1.	1,00725	1,0066	14.	1,10384	1,1012
2.	1,01450	1,0133	15.	1,11146	1,1090
3.	1,02174	1,0201	16.	1,11938	1,1168
4.	1,02899	1,0270	17.	1,12730	1,1247
5.	1,03624	1,0340	18.	1,13523	1,1327
6.	1,04366	1,0411	19.	1,14315	1,1408
7.	1,05108	1,0483	20	1,15107	1,1490
8.	1,05851	1,0556	21	1,15931	1,157[illegible]
9.	1,06593	1,0630	22.	1,16755	1,165[illegible]
10.	1,07335	1,0705	23.	1,17580	1,173[illegible]
11.	1,08097	1,0781	24.	1,18404	1,18[illegible]
12.	1,08859	1,0857	25.	1,19228	1,[illegible]
13.	1,09622	1,0934	26.	1,20098	1,[illegible]

La présence de sels étrangers, autres que les chl
augmente, le plus souvent, la solubilité du sel
surtout à chaud. Au contraire, il est presque in
dans une solution saturée de chlorure de magnési
chlorures d'ammonium et de potassium, l'azotate de
le précipitent de ses solutions saturées. Il est ég
précipité par l'acide chlorhydrique concentré ;
excellent moyen pour le purifier dans les laborat
Karsten a déterminé la température d'ébull
ses dissolutions sous la pression de 766 millimètı

NaCl o/o	POINT D'ÉBULLITION	NaCl o/o	POINT D'ÉBULLITION	NaCl o/o	POINT D'ÉBULLITION	NaCl o/o	POINT D'ÉBULLITION
1	100°,21	9	102°,11	16	104°,14	23	106°,52
2	100 42	10	102 38	17	104 46	24	106 89
3	100 64	11	102 66	18	104 79	25	107 27
4	100 87	12	102 94	19	105 12	26	107 65
5	101 10	13	103 25	20	105 46	27	108 04
6	101 34	14	103 53	21	105 81	29	108 83
7	101 59	15	103 83	22	106 16	29,4	108 99
8	101 85						

La chaleur spécifique des dissolutions est approximativement d'après Karsten :

NaCl POUR 100	CHALEUR SPÉCIFIQUE
1	1
5	0,9707
10	0,9408
15	0,9102
20	0,8784
25	0,8453

La chaleur de formation moléculaire est + 97,3 à l'état solide, + 93,2 à l'état dissous, en partant de Na et Cl. La chaleur de dissolution moléculaire dans 200 molécules d'eau est — 1,18.

État naturel du sel marin. — Le sel marin se rencontre dans la nature sous cinq états différents : 1° dans l'eau de la mer et de certains lacs, 2° dans les steppes salées, 3° à l'état solide, dans le sein de la terre, sous forme de sel en roches ou d'argiles salifères, 4° à l'état de sources salées (soolen) naturelles ou artificielles, provenant du contact de l'eau avec le sel gemme. Ce dernier sel se présente à l'état de masses si énormes qu'on le fait figurer dans la série des roches géologiques, 5° à l'état de masses éruptives.

Le plus souvent il paraît avoir une origine marine.

Exploitation du sel contenu dans l'eau de mer. — Le chlorure de sodium constitue environ les quatre cinquièmes de la masse saline dissoute dans l'eau de mer.

L'eau de mer ne présente pas la même richesse partout ; la quantité totale de sels qu'elle contient varie entre $\frac{29}{1\,000}$ et $\frac{36}{1\,000}$. En étudiant l'eau prise en pleine mer, Forschammer a reconnu que la teneur en sels croît généralement avec la profondeur, sauf dans l'Océan Atlantique, où elle est probablement modifiée par un courant d'eau relativement douce mais froide venant du pôle. En opérant sur onze endroits différents de l'Atlantique, cet auteur a trouvé, comme chiffres extrêmes $\frac{28,56}{1\,000}$ et $\frac{36,47}{1\,000}$, avec une moyenne de $\frac{34,3}{1\,000}$. La teneur est plus grande à l'équateur : $\frac{36,2}{1\,000}$ qu'au pôle $\frac{33,5}{1\,000}$. Le voisinage des côtes diminue la teneur, par suite des afflux d'eau douce.

Voici, d'après Forschammer, la teneur moyenne en sels d'un certain nombre de mers :

Mer du Nord.	32,80 pour 1 000
Cattégat et Sund.	15,12 —
Mer Baltique.	4,81 —
Mer Méditerranée.	37,50 —
Océan Atlantique.	34,30 —
Mer Noire.	15,89 —
Mer des Caraïbes.	36,10 —

En moyenne, un mètre cube d'eau de mer renfe

Chlorure de sodium. . . .	26	à 31	kilogramm
Chlorure de magnésium. . .	3	7	—
Sulfate de magnésium. . .	0,5	0,6	—
Sulfate de calcium.	0,14	0,6	—
Chlorure de potassium. . .	0,01	0,1	—
Bromure de sodium. . . .	0,5	0,6	—

A côté de ces corps dominants, on a reconnu :

Le phosphore, l'azote, l'arsenic, le fluor, le brome, l'iode, le carbone, le silicium, le bore, le rubidium, le cœsium, le lithium, le baryum, le strontium, l'aluminium, le zinc, le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre, le plomb, l'argent.

Évaporation de l'eau de mer. — L'eau de mer a d'abord été l'unique source de sel dans la plupart des pays ; actuellement encore, la France en extrait environ 350 000 tonnes sur ses côtes.

Étant donnée la faible richesse de ces eaux, on ne peut songer à l'emploi direct de la chaleur artificielle pour les amener à concentration. On recourt à deux agents naturels : la chaleur solaire et le vent. On est donc conduit à étaler l'eau de mer en couches minces sur de vastes surfaces, où elle se concentrera peu à peu et déposera, les unes après les autres, les matières dissoutes ou les produits de leurs réactions réciproques.

Étudions cette industrie dans les régions les plus favorables de la France, c'est-à-dire sur les bords de la Méditerranée et prenons comme types les *salins* du Midi qui s'étendent depuis Hyères jusqu'aux environs de Perpignan, et suivons, à l'exemple d'Usiglio, l'eau de mer pendant sa concentration progressive.

La densité initiale de l'eau de mer est 3°,5 B à quelque distance des côtes devant Cette.

Cette eau exposée au soleil, se concentre, mais il ne se dépose rien jusqu'à ce que la densité atteigne 7°,1 B. L'anhydride carbonique ne peut plus alors tenir en dissolution toutes les matières qu'il contribuait à dissoudre et un léger trouble apparaît, formé par du carbonate de calcium et du peroxyde de fer hydraté.

A 15° B, ce premier dépôt est terminé, et le liquide est réduit à 223 litres.

A 16°,75 B le sulfate de calcium hydraté commence à

se précipiter sous forme cristalline, et la précipitation continue jusqu'à 30°,2 B.

A 26°,5 B, le liquide est réduit à 90 litres, et il s'est séparé par litre :

Oxyde de fer.	0gr,003
Carbonate de calcium.	0 117
Sulfate de calcium hydraté.	1 466
	1gr,586

La première phase de la purification est accomplie, et le sel va commencer à paraître. De 25° B à 26°,5 B il s'en est déjà formé un léger dépôt, et le mètre cube initial a fourni 2kgr,100 de sel, avec 500 grammes de carbonate de calcium.

Dès lors, le dépôt de sel s'accentue et se fait vite : entre 26° et 27° B, on recueille 11 kilogrammes, entre 27° et 28° B, 6 kilogrammes, entre 28° et 29° B, 3 kilogrammes, si bien que l'eau, qui s'est réduite à 36 litres, a laissé déposer 20 kilogrammes de sel assez pur, soit les deux tiers du sel total.

Mais on est à la limite du dépôt de sels purs ; à 28°,5 B le bromure de sodium commence à cristalliser ; à 30° B les sels magnésiens commencent à apparaître, et à 34°-35° B, l'eau, réduite à 20 litres, laisse déposer un mélange à poids égaux de chlorure de sodium et de sels magnésiens absolument impropres à la consommation alimentaire et aux usages chimiques.

A 35° B, l'eau, réduite à 16 litres, renferme par litre :

Chlorure de sodium.	159gr,8
Sulfate de magnésium.	114 5
Chlorure de magnésium.	195 3
Bromure de sodium.	20 4
Chlorure de sodium.	33 0
	523gr,0

Pendant l'évaporation de 26°,5 à 35°, il s'est déposé par mètre cube initial :

Sulfate de calcium.	0^{k},283
Sulfate de magnésium.	0 624
Bromure de sodium.	0 222
Chlorure de magnésium.	0 153
Chlorure de sodium.	27 107

soit 28 kilogrammes, dont la majeure partie, 95,5 pour 100, correspond au chlorure de sodium.

A partir de ce moment, l'eau est inutilisable pour l'industrie saunière, mais peut être reprise pour d'autres industries chimiques.

Généralités sur les marais salants. — L'extraction du sel de l'eau de mer par évaporation spontanée dépend des circonstances atmosphériques, aussi est-elle localisée surtout dans les régions chaudes et sèches. Sur le littoral méditerranéen, elle peut se pratiquer de mai à septembre. Cette industrie a naturellement beaucoup moins d'importance dans les régions du Nord et de l'Ouest où le climat est tempéré et pluvieux.

Les principaux centres d'exploitation sont en Portugal à Saint-Ubes et Alcacer de Sal qui comptent plus de 400 salines, Setubal, Oporto, Aneyro et Figueyras ; en Espagne, on en rencontre sur les deux mers et aux Baléares, en France principalement sur la côte méditerranéenne et le long des étangs de Berre et de Lavalduc ; il y a également des marais salants de plus en plus délaissés dans cinq départements sur l'Atlantique et quatre sur la Manche, ainsi qu'en Corse. En Autriche, il y a de grandes salines sur la côte dalmate.

Salines du Midi (fig. 1). — Nous avons vu que jusqu'à 25° B, nous n'avons qu'à activer et régler la concentration. Pour cela, l'eau de mer, arrivant par une pente naturelle ou élevée par de puissantes machines est d'abord enfermée dans un vaste bassin, appelé chauffoir, de

un mètre de profondeur et d'un hectare de superficie, où elle se décante et se concentre jusqu'à 5 ou 6° B. De là, on la conduit par une large rigole, appelée courroir, dans le *parténement* extérieur établi au point culminant du salin. Ce parténement est divisé en plusieurs compartiments, 24 par exemple, de $0^{m},20$ de profondeur, communiquant par des vannes ou martelières disposées en chicanes.

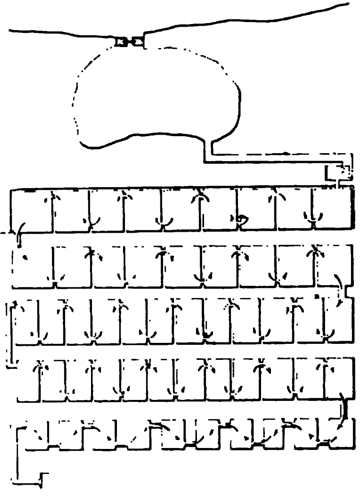


Fig. 1. — Salines du Midi.

Dans ce trajet, l'eau atteint 15° B et se réduit au cinquième de son volume primitif : elle s'est débarrassée du fer et du carbonate de calcium.

Prête à déposer son sulfate de calcium, l'eau passe par un second courroir dans le parténement intérieur, moitié moins étendu, et divisé en un même nombre de compartiments, communiquant également en zig-zag : l'eau les parcourt et dépose son sulfate de calcium jusqu'à ce qu'ayant atteint 25°, elle soit prête à *tomber en sel*.

Elle est enfin déversée, par de petites rigoles, sur les *tables salantes* ou *œillets*. Là, l'eau concentrée vient s'ac-

cumuler pendant 4 ou 5 mois ; on en règle l'épaisseur à 15 ou 20 centimètres.

L'évaporation s'arrête naturellement pendant la nuit, pour ne reprendre que le lendemain matin : on ferme donc les martelières à la chute du jour.

Le travail commence sur les salines vers la fin d'avril ; en juin, les tables salantes commencent à déposer et fournissent en moyenne une couche de un millimètre par jour, et l'on continue sans interruption pendant tout l'été, jusqu'au commencement de septembre.

Les tables salantes où la densité est comprise entre 26° et 28° produisent un sel très pur qui est souvent désigné sous le nom de *sel de pièces maîtresses,* se présentant en cubes d'une grande blancheur, transparents, compacts, sonores et sans vides intérieurs.

Naturellement quand, sur les tables suivantes, la densité s'élève, le sel devient de moins en moins pur ; on le réserve pour l'industrie d'abord et les salaisons ensuite.

On continue l'évaporation jusqu'à ce que l'eau marque 32° B, elle refuse alors de donner du sel. Ou bien on la renvoie à la mer, ou bien, en vue de travaux ultérieurs, on la fait écouler, comme eau-mère, dans des citernes appelées *puits de l'eau.* On procède ensuite au levage du sel, avec des pelles en bois, dont l'extrémité est protégée par une garniture en cuivre, en prenant grand soin de ne pas entamer une couche de conferves qui forme un feutrage sur le fond des tables et protège la croûte saline contre le contact de la terre.

Le levage terminé, on garnit les tables avec l'eau des parténements, moins pour préparer la récolte de l'année suivante que pour protéger la couche des conferves contre le contact des eaux de pluie.

Dans les climats moins secs, comme ceux de l'Istrie, on ménage, entre les tables salantes, des citernes pour y recueillir les *eaux en sel* en cas de pluies trop abondantes.

Le sel extrait est d'abord mis en tas sur les tables pour qu'il puisse se ressuyer et laisser égoutter les sels hygrométriques qui l'imprègnent, puis on le transporte aux magasins. Ceux-ci consistent en amas de sel, dont le poids s'élève à plusieurs milliers de quintaux, établis en plein air et simplement protégés contre la pluie par une couverture en roseaux. Le sel continue à s'y épurer, en abandonnant des sels déliquescents, mais il éprouve en même temps une perte de 2 à 3 pour 100.

A Setubal, on ne connaît pas la circulation de l'eau sur les tables salantes. On fait suivre les parténements intérieurs d'une pièce unique où l'eau est concentrée jusqu'à refus, puis rejetée. Il semblerait que le sel ainsi obtenu doive être chargé de produits magnésiens : leur dose n'est pourtant pas énorme. A. Girard a attribué ce fait paradoxal au feutre très épais de conferves qui tapissent la pièce où le sel se dépose et à travers laquelle le chlorure de magnésium diffuse plus vite que le chlorure de sodium. Ces sels sont considérés comme de première qualité pour la salaison de viandes et de poissons. Ils contiennent donc une certaine proportion de $MgCl^2$, malgré l'assertion d'A. Girard.

Le tableau suivant donne d'ailleurs la composition de sels obtenus par ce procédé :

	$NaCl$	KCl	$MgSO^4$	$MgCl^2$	$CaSO^4$	Na^2SO^4	MAT. INSOL.	EAU	AUTEURS
S. Felice (Benedig).	95,91	»	»	0,46	0,49	0,40	0,16	2,58	Schrötter et Pohl.
Trapani (Sicile).	96,35	»	»	0,50	0,45	0,51	0,07	2,12	—
St-Ubes (Portugal), 1re qualité	95,29	»	1,69	»	0,56	»	»	2,45	Berthier.
— 2e —	89,19	»	6,20	»	0,81	»	0,20	3,60	—
— 3e —	80,09	»	7,27	»	3,57	»	0,20	8,36	—
— 4e —	75,00	»	6,90	»	1,00	4,37	»	12,73	—
Figueras (Portugal).	91,14	»	3,54	0,70	0,33	»	»	4,20	—
Étang de Berre, sel de cuisine.	97,10	»	0,22	0,10	1,11	»	0,05	1,40	Naville.
— pr industrie.	94,21	traces	0,50	0,38	0,62	»	0,03	4,20	—
— pr salaisons.	91,22	0,12	0,61	1,30	0,44	»	0,05	5,76	—

Marais salants de l'Ouest. — Dans l'Ouest de la France, l'industrie saunière est en pleine décadence. Les conditions sont, en effet, beaucoup moins favorables que sur les bords de la Méditerranée. Le soleil est rare et moins chaud, le ciel est pluvieux ; c'est donc plus sur le vent que sur la chaleur solaire qu'il faut compter, et il faut tout faire pour protéger la précieuse récolte contre des averses toujours imminentes qui peuvent la dissoudre sur les tables en moins de temps qu'elle n'en a mis pour se former.

Aussi ne trouvons-nous pas les mêmes dispositions que dans le Midi : les proportions sont complètement modifiées.

Le chauffoir, appelé *vasière,* est énorme et profond de 2 mètres, de façon que la surface exposée à la pluie soit relativement petite. L'évaporation y est faible et, comme son nom l'indique, il sert surtout à laisser décanter les matières en suspension plus abondantes qu'en Méditerranée, à cause de l'agitation du fond par les marées.

Les pièces préparatoires (*grands œillets* ou *adènes*) ont une surface beaucoup moindre que les parténements du Midi et une profondeur extrêmement faible. De cette façon, l'évaporation produite par le vent se fait encore fortement sentir sur la masse, mais, en cas de pluie, toujours à redouter, la proportion d'eau concentrée perdue est assez faible. La même remarque s'applique aux *fares* qui sont l'équivalent du parténement extérieur.

Par contre, les tables salantes ou œillets ont une très grande étendue pour que le vent y détermine une évaporation rapide ; enfin, toujours par crainte de la pluie, au lieu de pêcher le sel une fois par an, on le recueille tous les jours ou tous les deux jours, si le temps est au beau. Pour cela, l'eau n'est admise sur les œillets qu'en couche très mince de 2 centimètres à peine. Le vent, agissant sur cette masse réduite de liquide, y fait naître quelques

cristaux qui grossissent, augmentent de poids et tombent au fond. Dès que la récolte est suffisante, le paludier, armé d'un râteau, détache du fond et amène dans un coin le sel qui est ainsi toujours en contact avec la terre et est grisâtre. On en fait bientôt des tas plus considérables qu'on laisse se ressuyer et qu'on s'empresse de mettre à l'abri.

On laisse rentrer de nouvelle eau concentrée, mais sans chasser les eaux-mères, pour profiter de ce que le chlorure de magnésium diminue la solubilité du chlorure de sodium. On n'expulse les eaux-mères que quand elles deviennent très concentrées : ces eaux ne peuvent être recueillies pour des traitements ultérieurs.

Les tas ou *mulots* de sel sont recouverts d'une couche de terre glaise qui les protège contre la pluie, mais laisse pénétrer une humidité favorable à l'élimination des sels déliquescents, ceux-ci s'écoulent par de petits canaux ménagés sous la masse des *mulots*. Il en reste cependant une quantité suffisante pour que certains consommateurs reconnaissent et recherchent les sels de l'Ouest.

D'après cette description rapide, on conçoit que le paludier de l'Ouest a peine à lutter contre ses rivaux du Midi et de l'Est.

Pour produire 1 000 tonnes de sel par an, il faut dans l'Ouest 83 hectares et 90 ouvriers, dans le Midi 28 hectares et 14 ouvriers. Or le sel vaut environ, sur place, 15 francs la tonne, si donc on tient compte du capital engagé, de l'amortissement, etc., on trouve qu'un hectare de marais salant rapporte 125 francs dans l'Ouest et 800 francs dans le Midi. Par suite, depuis que les communications sont faciles, l'industrie saunière de l'Ouest marche vers son déclin.

Une partie du sel de l'Ouest n'est livré à la consommation qu'après avoir été lavée et souvent même soumise à un raffinage. Cette opération consiste à dissoudre

le sel dans l'eau, et à précipiter la magnésie par un lait de chaux. On filtre la liqueur dans des cuviers dont le fond perforé est recouvert de nattes et l'on évapore la dissolution dans des chaudières jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Voici quelques exemples de la composition des sels de l'Ouest.

	$NaCl$	$MgSO^4$	$MgCl^2$	$CaSO^4$	MAT. [illegible]	H^2O
Oléron et Marennes	96,42	0,42	0,20	1,95	1,00	»
— (blanc). . .	97,20	0,50	0,40	1,20	0,70	»
— (jaune). . .	96,70	0,66	0,23	1,21	1,20	»
— (rouge). . .	96,78	0,68	0,60	1,09	0.83	»
— (vert). . .	96,27	0,80	0,27	1,09	1,57	»
Languedoc et Bretagne (ordinaire)	95,11	1,30	0,23	0,90	0,10	2,35
Bretagne (gris).	87,97	0,50	1,58	1,65	0,80	7,50

Dans les analyses où ne figure pas le dosage de l'eau, le sel avait été précédemmsnt calciné.

Traitement du sel gemme par l'eau de mer. — En Hollande et dans certaines parties de l'Allemagne, on sature l'eau de mer par du sel gemme et l'on évapore par la chaleur artificielle le liquide éclairci. On attribue à ce mode de fabrication l'excellente qualité des salaisons de Hollande.

Extraction du sel dans la Russie méridionale. — Dans la Russie méridionale ou en Crimée, on utilise comme salines l'embouchure des fleuves coulant à travers les steppes. Ces embouchures sont régulièrement fermées par une barre percée d'une ouverture (*girl*). Quand le fleuve coule abondamment, l'eau est douce derrière cette barre, mais, dans la saison sèche, la mer peut envahir l'embouchure à la suite de tempêtes ou de fortes marées,

ou quand de grands vents persistants la font refluer. Pendant l'été, l'évaporation est considérable et il se forme une couche de sel qui devient exploitable au mois de juillet ; on trouve une épaisseur de sel de 2 centimètres vers les bords, épaisseur qui peut atteindre 30 centimètres à une certaine distance. On enlève le sel à la pelle et on le met à sécher sur les bords. Ce travail est très pénible à cause de l'action irritante de l'eau salée concentrée sur la peau ; il est même dangereux, car les bas-fonds sont remplis, çà et là, d'un limon mouvant où l'on risque de s'enliser.

Sel des steppes. — On sait que les chlorures alcalins ne sont pas retenus par l'argile et les composés humiques. Si donc le bassin d'un cours d'eau reçoit ou contient, dans les couches alimentant ce cours d'eau, du chlorure de sodium, ce chlorure sera entraîné par les eaux souterraines et, si celles-ci viennent alimenter une rivière qui se perd dans un bassin fermé, les eaux de ce bassin s'enrichiront indéfiniment en chlorure du sodium. On ne doit donc pas s'étonner qu'il y ait dans de nombreuses régions du globe tant de lacs salés ; mais beaucoup contiennent également d'autres sels de sodium, comme nous le verrons plus tard, à propos du sulfate de sodium et des carbonates naturels de sodium. Mais si le bassin du cours d'eau contient spécialement des terrains salifères, nous pourrons trouver dans les lacs une source abondante de sel.

Nous prendrons comme exemple un lac de la Russie européenne, le lac Elton, à proximité du Volga, et par suite facilement exploitable. Situé dans une dépression des steppes, ce bassin qui mesure 13 kilomètres de pourtour, est alimenté par un grand nombre de sources salées. L'évaporation, comparée aux apports d'eau, y est si énergique que l'eau y est presque saturée : l'eau contient 16,5 pour 100 de chlorure de magnésium et 7,5 pour

100 de chlorure de sodium, 1,8 pour 100 de sulfate de magnésium et quelques autres sels. On conçoit que, par suite de l'évaporation, il se forme à la surface des croûtes salines qui se groupent et tombent au fond. Par suite, il se constitue, chaque année, un dépôt cristallin, inutilisable à la fin de la saison sèche, à cause du chlorure de magnésium qu'il contient en surabondance. Mais, quand revient la saison des pluies, le sel le plus soluble, le chlorure de magnésium, disparaît le premier du dépôt, et le résidu salin ne contient plus que 1,5 à 2 pour 100 de chlorure de magnésium, contre 96 à 98 pour 100 de chlorure de sodium. Le sel subit donc une sorte de clairçage naturel et, par des alternatives de dissolution et de cristallisation, il finit par acquérir un aspect qui le rend très semblable au sel gemme. Toutefois, les couches annuelles sont séparées par une mince couche formée d'une boue noire. Ce sel est expédié tel quel ou raffiné, dans toute la Russie.

Sel gemme

Nous avons dit précédemment que les dépôts de sel gemme sont souvent assez importants pour être classés parmi les constituants de l'écorce terrestre. On ne rencontre ces dépôts ni dans les terrains primitifs, ni dans les terrains modernes. Mais, dans les formations intermédiaires, le sel n'est pas rare et se présente parfois en formations énormes.

On distingue généralement deux sortes bien distinctes de gisements du sel gemme. Tantôt il se présente en stratifications régulières, parallèles entre elles, séparées par des couches terreuses et évidemment contemporaines des terrains où nous le trouvons aujourd'hui; il semble alors provenir de l'évaporation spontanée, à l'air libre, d'eaux salées produites par des sources profondes, provenant de terrains plus anciens, ou par des mers inté-

rieures alternativement séparées et mises en communication avec l'Océan, par des mouvements du sol ; ou bien par des émanations volcaniques ou thermales.

Comme formation moderne, on peut citer les lacs amers traversés par le canal de Suez.

Par contre, il semble que certains gisements plus rares, constituant de véritables montagnes, et ne présentant aucune concordance avec les terrains environnants, sont postérieurs à la formation de ceux-ci, et résultent probablement de l'injection de matières fondues.

Laissant de côté ces gisements probablement éruptifs comme ceux de Cordona, en Espagne, qui se présentent dans la craie, nous trouvons les gîtes de chlorure de sodium dans l'étage tertiaire supérieur, (Wielicka), dans le jurassique, en Algérie, dans le trias, le keuper et le muschelkalk. C'est à ces trois étages qu'appartiennent la plupart des gisements d'Autriche et de Bavière, ceux d'Angleterre, dans le Cheshire, ceux de Meurthe-et-Moselle en France.

Dans ce dernier cas, le sel forme des masses secondaires, qui se présentent comme des lentilles ou des couches, parfois très importantes, entre les roches constituant le terrain. De toutes façons, que le sel constitue une formation puissante, ou des couches faibles, il est toujours englobé entre des strates d'argile.

Sauf dans le cas de la masse salifère de Cordona, et dans quelques gisements des Karpathes, le sel n'existe jamais à fleur de sol. On ne le trouve généralement qu'à une certaine profondeur sous les terrains modernes.

Le plus souvent, le sel gemme se présente sous forme de masses cohérentes, compactes, dures, tantôt affectant une teinte rosée ou rougeâtre, par suite de la présence d'oxyde ferrique, tantôt grisâtre, par suite de l'existence de matières bitumineuses ; rarement le sel gemme a une transparence quasi cristalline : dans ce cas, il présente

la propriété précieuse pour les physiciens de ne pas arrêter sensiblement les radiations de chaleur.

Les colorations en vert ou en rouge, qu'on observe dans certaines variétés de sel gemme, sont dues à la présence d'infusoires : la coloration bleue paraît attribuable à la présence d'un hydrocarbure, comme on le constate dans les émeraudes ; quelquefois le sel est coloré en gris ou bleu indigo, mais plus rarement. La coloration grise, signe de l'opacité, est due, le plus souvent, à l'existence d'un peu d'argile intercalée.

Quelquefois la masse saline contient des inclusions aqueuses, d'autres fois elle emprisonne des gaz comprimés : c'est le cas du sel gemme de Wielicka, où l'on constate nettement la présense du méthane. Ce gaz paraît d'ailleurs emprisonné sous une forte pression comme dans certaines houilles, car il suffit de chauffer certains cristaux dans la main pour les faire décrépiter ; d'autre part, en faisant fondre à la température ordinaire les cristaux de cette origine dans de l'eau, on voit ces cristaux éclater sous l'action d'une pression intérieure.

Quelle que soit sa provenance, à de rares exceptions près, le sel gemme est trop impur pour être employé directement; on peut parfois le purifier par un triage mécanique ; le plus souvent il faut le raffiner par dissolution et cristallisation.

Étude de quelques gisements de sel gemme. — *Gisement de Cordona.* — Le gisement de Cordona (Catalogne) qui paraît avoir une origine plutonique, affleure à la surface du sol, et forme une masse de 130 à 170 mètres de puissance, divisée en deux lambeaux, ayant chacun un périmètre d'un kilomètre et demi environ. Ce sel présente une coloration variable, passant du blanc au bleu clair, mais allant aussi au rouge. La masse étant en affleurement s'exploite à ciel ouvert.

Gisements de Transylvanie. — Le long des Karpathes,

en Transylvanie, on trouve des gisements de sel très étendus ; les principales exploitations se trouvent à Bochnia et surtout à Wielicka, près de Cracovie. Ce dernier gisement est exploité, paraît-il, depuis l'an 1044. On estime qu'il occupe un bassin de 400 kilomètres de longueur sur 125 kilomètres de largeur. La première couche exploitée est à 300 mètres de profondeur. La longueur des galeries d'exploitation dépasse 700 kilomètres. Ces galeries sont mises en communication avec le sol par 11 puits verticaux et par un gigantesque plan incliné. Les mineurs s'y sont creusé des habitations, et y vivent sans presque éprouver le besoin de remonter à la surface.

Dans ce gisement, le sel se présente tantôt en masses, tantôt en couches allongées contenues dans une gangue argileuse ; mais, en beaucoup d'endroits, on peut se contenter d'extraire le sel en larges dalles, livrables directement à la consommation.

Dans la partie supérieure, on trouve un sel à gros grains, le *grünsalz*, se présentant en masses d'un mètre à 20 000 mètres cubes, entourées d'argile et de sable. Ce sel est d'un gris verdâtre et mélangé d'argile.

Immédiatement au-dessous se trouve une couche appelée *spisasalz*, renfermant des débris ou empreintes de végétaux, et jusqu'à 15 pour 100 d'argile. Cette couche atteint parfois 15 mètres d'épaisseur.

Vient ensuite une couche appelée *szybikersalz*, formée de couches horizontales, de 1 à 8 mètres d'épaisseur ; le sel y est d'un grain moyen, presque blanc et très pur, puisqu'il ne contient que 1 à 2 pour 100 d'argile et d'anhydrite.

Gisement du bassin de Stassfürt-Anhalt. — Un gisement colossal, d'un grand intérêt pour la science et l'industrie, est celui qui s'étend du Hanovre, jusque dans le Thuringe et dans le Brunswick. En certains points l'épais-

seur de la couche de sel marin proprememenl dit dépasse 300 mètres; d'après les sondages, le sel marin est précédé par une couche dite de *déblais* (*abraumsalz*) sur lesquels nous aurons à revenir ultérieurement et qui sont d'un intérêt industriel colossal.

Si nous laissons provisoirement de côté les *sels de déblais*, nous trouvons que la couche saline, très inclinée, est formée par des bancs de 2 à 16 centimètres d'épaisseur, séparés par des bancs d'*anhydrite*, d'un centimètre seulement, auxquels on a donné le nom caractéristique de *Jahresringe* (cercles annuels), par analogie avec les cercles annuels d'accroissement des arbres, en admettant qu'entre deux lits consécutifs d'anhydrite se trouvait la production saline provenant d'une année d'évaporation.

Le sel gemme, livré au commerce, par les mines installées sur ce gisement est à gros grains, habituellement gris, quelquefois incolore, rarement bleu. Il semble que cette coloration provient, comme il est dit plus haut, de la présence d'hydrocarbures : ce sont ces hydrocarbures qui lui donnent la faculté de décrépiter. Dans une expérience, d'après Knapp, 1 kilogramme de sel a donné $3^{cc},5$ de gaz, composé de 85 pour 100 de méthane, 3 pour 100 d'anhydride carbonique et 12 pour 100 d'air atmosphérique.

Gisements de Lorraine. — Dans la Lorraine française et allemande existe un énorme gisement salin qui ne forme pas, comme dans le bassin de Stassfürt, un dépôt unique, mais se divise en un grand nombre de bancs.

Pour la région des marnes irisées de Lorraine, le sel paraît provenir de l'évaporation des eaux d'un golfe appelé par les géologues golfe de Dieuze, et qui ne communiquait avec la mer que par un étroit goulet. D'après les alternances de couches salines et de marnes

argileuses, il y a dû se produire des oscillations du sol en nombre égal à celui des couches de sel, mettant alternativement le golfe en communication avec la mer, ou l'en séparant.

Dans le département de Meurthe-et-Moselle, le sel paraît former de vastes lentilles plus ou moins épaisses séparées par des lits marneux. A Varangéville-Saint-Nicolas, par exemple, on compte 19 couches de sel qui se prolongent probablement jusqu'à Dieuze.

La 11e couche, qui est la couche exploitée, a 21 mètres d'épaisseur et est située à 160 mètres de profondeur. Les bancs inférieurs de cette couche ont une pureté assez grande pour supporter les frais d'abattage et d'extraction.

L'exploitation se fait au moyen de la poudre. Les galeries, parfaitement sèches, sont taillées dans le sel, dans deux directions se recoupant à angle droit. On leur donne 4m,50 de hauteur et 10 mètres de largeur : elles ménagent des piliers carrés de 10 mètres de côté qui permettent de ne pas recourir à un boisage coûteux : mais on perd un quart de la masse exploitée.

Le sel extrait est grisâtre et convient à la fabrication de l'acide chlorhydrique.

On employait, dans cette mine, un procédé fort original et économique consistant à se servir de jets d'eau [illegible] pour pratiquer dans la masse de sel des [illegible] et y découper des blocs très faciles à détacher [illegible]. On opérait ainsi très facilement l'abattage, en même temps qu'on se procurait de l'eau salée propre à la fabrication du sel raffiné.

[illegible] malgré les précautions prises pour recueillir l'eau salée, il se produisit peu à peu des infiltrations d'eau non saturée qui pénétrèrent dans la couche marneuse inférieure et y vinrent dissoudre les veinules de sel intercalées et transformèrent la marne en une boue sans



consistance. Les piliers de sel, non soutenus, s'enfoncèrent tous ensemble sous le poids des couches superposées et, en quelques secondes, toute la mine s'affaissa sur une surface de 9 hectares. Cet effondrement instantané, arrivé le 31 octobre 1873, détermina une commotion du sol ressentie jusqu'à Nancy, à une distance de 12 kilomètres. Il amena une dénivellation de $8^m,50$ à la suite de laquelle tous les bâtiments de l'usine restèrent penchés. Les argiles délayées refluèrent dans le puits jusqu'à une hauteur de 20 mètres, et l'air, violemment refoulé, projeta la cage d'extraction à travers la toiture. Fort heureusement, des signes précurseurs, mouvements du sol et fissuration des piliers, avaient fait s'éloigner les ouvriers à temps. Le système des entailles fut dès lors abandonné.

Il n'existe dans Meurthe-et-Moselle que trois salines exploitées par puits de mine, les autres le sont par la méthode de dissolution.

La table suivante donne la composition d'un certain nombre d'échantillons de sels gemmes.

Il est probable qu'un certain nombre des échantillons dont l'analyse suit étaient choisis et ne représentent pas une moyenne.

	WURTENBERG						PRUSSE	BAVIÈRE		AUTRICHE			ANGLETERRE	FRANCE				ALGÉRIE			
	SCHWABISCH-HALL			FRIEDRICHS-HALL			STASSFURT	BERCHTES-GADEN		HALL	HALLSTADT	WIELICZKA	NORWICH	MEURTHE-ET-MOSELLE				DJEBEL-SAHARI			
NaCl	99.97	98,94	98,36	99,60	99.15	91,30	94,55	99,92	99,85	99,43	98,14	100,00	98,30	99.80	99,30	97,80	90,30	98,34	98,06	95,73	91,70
KCl	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	trace	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
$CaCl^{2}$	»	0,02	»	»	»	»	»	»	trace	0,25	»	»	0,01	»	»	»	»	»	»	0,19	»
$MgCl^{2}$	»	trace	»	»	»	»	»	0,07	0,15	0,12	»	trace	0,02	»	»	»	»	0,05	0,10	0,09	0,13
$Na^{2}SO^{4}$	»	»	0,03	»	»	»	0,45	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2,00	»	»	»	»
$MgSO^{4}$	»	»	»	»	»	»	0,23	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,03	»	»	0,16
$CaSO^{4}$	0,02	0,16	0,55	0,14	0,29	1,20	»	»	»	0,20	1,86	»	0,65	»	0,50	0,30	5,00	0,60	1,42	1,06	2,31
$MgCO^{3}$	»	0,10	0,13	»	»	»	5,01	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
$CaCo^{3}$	»	0,07	0,52	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Eau combinée	»	»	»	»	»	»	0,30	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,70	0,10	0,30	0,20	0,55
Eau hygroscopique	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»		0,30	0,30	0,50	0,10
Mat. insolubles	0,01	0,60	0,53	0,26	0,56	7,50	»	»	»	»	»	»	1,00	0,20	0,20	1,90	2,00	1,20	0,04	2,49	5,41
	100,00	99,99	100,12	100,00	100,00	100,00	100,54	99,99	10,000	10,000	100,00	100,00	99,98	100,00	100,00	100,00	100,00	100,62	100,22	100,26	100,36
				Ordinaire.	En croûtes et géodes.	Géodes.		Jaune fibreux.	Blanc.		Décrépitant.	Blanc.		Rouge fibreux.		Blanc sale.	Gris.	Blanc.	En forme de stalagmites.	Gris.	Gris.

Exploitation des argiles salifères. — L'argile accompagne toujours le sel ; elle est presque toujours constituée principalement par des carapaces d'infusoires, mélangées de sels terreux et alcalins, de matières organiques. Dans ces argiles, la proportion de chlorure de sodium est extrêmement variable. Sur un grand nombre de points, l'argile salifère constitue des formations très importantes, contenant le sel à l'état intimement mélangé, ou bien en lits ou en rognons. On rencontre de ces argiles salifères (Haselgebirge) en Tyrol et dans le Salzkammergut ; elles sont recouvertes par des couches de marnes schisteuses et d'argile, privées de sel, mais riches en gypse et en anhydrite. Les terrains dans lesquels on trouve cette argile salifère sont très semblables à ceux qui renferment les mines de sel.

On exploite ces argiles par dissolution dans le gisement même. Dans le Salzkammergut, on commence par découper la partie du banc à lessiver par des galeries à angle droit, puis, dans le vide ainsi produit on introduit de l'eau douce, destinée à effectuer la dissolution. Le travail est dirigé de façon à satisfaire aux conditions suivantes :

1° Ne fournir que des dissolutions saturées ;

2° Enlever aussi complètement que possible le sel, en laissant sur place les corps étrangers ;

3° Opérer la dissolution sur la plus grande hauteur possible, en allant de bas en haut, en partant du niveau des galeries établies.

La méthode adoptée repose sur les principes suivants :

Lorsqu'on introduit de l'eau douce dans une cavité creusée dans l'argile salifère, le sel se dissout seul ; près du fond, la dissolution cesse bientôt, car les couches inférieures du liquide sont rapidement saturées ; en outre l'argile désagrégée, s'accumule sur le fond et le protège. Au toit, au contraire, la matière saline est constamment

en contact avec l'eau la moins saturée : le toit est donc attaqué, il s'y forme des vides ; des masses plus ou moins volumineuses se détachent, descendent sur le fond en laissant dissoudre sur leur chemin une partie du sel qu'elles contiennent. Le long des parois, l'action de l'eau est surtout énergique près du toit, l'eau chargée de sel descend constamment vers le fond et est incessamment remplacée par de l'eau douce ; mais à mesure qu'on s'éloigne du toit, l'action dissolvante se ralentit et la matière argileuse est de moins en moins attaquée, elle se détache donc de moins en moins, et l'action érosive est complètement nulle dans toute la partie occupée par une solution saturée.

Pour que l'action dissolvante continue à s'exercer, il faut donc introduire constamment de l'eau douce, tant pour compenser les pertes par infiltration, que pour tenir compte de la contraction provenant de la dissolution. En effet, 360 kilogrammes de sel à l'état solide occupent un volume de $0^{mc},171$ tandis que leur dissolution dans un mètre cube d'eau n'occupe que $1^{m},129$: il se produit donc une contraction de $\frac{1,171 - 1,129}{0,171} = \frac{42}{171}$ soit environ du quart du volume à l'état solide.

Le toit de la cavité joue donc le principal rôle dans ce mode d'exploitation ; on doit, par suite, lui donner la plus grande dimension possible : mais on est limité par la résistance du terrain. Dans les argiles salifères, on peut aller jusqu'à 30 mètres de largeur sur une longueur de 90 mètres.

Pour appliquer cette méthode d'exploitation on commence par établir (fig. 2 et 3) à la base de l'étage à exploiter une série de galeries étroites, à hauteur d'homme, se recoupant à angle droit, et en laissant des piliers carrés de $1^{m},5$ à $2^{m},5$ de côté. On découpe ainsi un espace elliptique dont le grand axe est triple du petit axe.

Sur la hauteur de la couche, on établit deux galeries principales qui peuvent desservir plusieurs chambres de dissolution. La galerie supérieure AB sert à la circulation et à l'arrivée d'eau douce, la galerie inférieure CD sert à établir, au début, les galeries préparatoires et extraire les eaux saturées de sel (*soolen*). Pour cela, elle communique avec la chambre de dissolution par une galerie perpendiculaire KR qui est garnie de planches derrière lesquelles on tasse de l'argile maintenue par une seconde gaine de bois. La partie OR qui existe en avant de la chambre et qui en forme en quelque sorte le goulot est fermée par une digue O en planches et argile, munie de vannes et traversée par un tuyau d'écoulement en bois percé de trous.

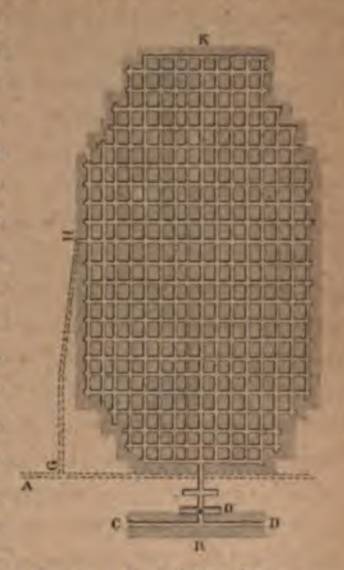


Fig. 2. — Exploitation de marnes salifères (plan).

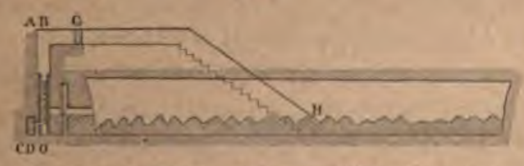


Fig. 3. — Exploitation de marnes salifères (élévation).

Une galerie en escalier GH, inclinée à 45° partant de AB sert à amener l'eau douce dans la chambre de dissolution.

On commence par amener une petite quantité d'eau de manière à ne baigner que le pied des piliers ; le sel con-

tenu dans les parties immergées se dissout, l'argile se désagrège, et se détache de sorte que les piliers, au bout d'un certain temps, sont suspendus au toit. On règle le niveau de l'eau de façon que celle-ci soit toujours en contact avec la surface inférieure des piliers : ceux-ci se dissolvent peu à peu et finalement, l'eau arrivant au toit, les diverses galeries se trouvent remplacées par une cavité unique ou chambre de dissolution.

On continue alors l'arrivée de l'eau de façon que le toit soit toujours en contact avec elle, mais sans en éprouver une trop forte pression qui pourrait désagréger irrégulièrement la masse et provoquer la chute de blocs qui, tombant dans l'eau saturée, ne pourraient lui céder leur sel.

La saturation met un temps très variable à se produire suivant la richesse de l'argile en sel et la facilité avec laquelle elle se désagrège. Avec de grandes chambres, il faut 2 ou 3 mois pour le remplissage, et jusqu'à 8 à 10 mois pour la saturation. A partir de ce moment, on commence à faire écouler l'eau saturée, en faisant arriver constamment de l'eau douce. On règle l'écoulement de façon que la cavité reste pleine d'eau à peu près saturée et que le toit seul soit en contact avec l'eau douce. A mesure que le toit s'élève, on remonte la digue et le tuyau d'écoulement. Dans ces conditions, on arrive à avoir une cavité presque cylindrique ou faiblement évasée par le haut qui atteint souvent plus de 60 mètres de hauteur au-dessus du sol des galeries initiales. On s'arrête quand les dimensions du toit menacent d'amener une rupture. On peut le plus souvent avoir un plafond de 2 500 à 3 000 mètres carrés.

Les eaux saturées sont envoyées à des bassins de clarification et de là aux chaudières de concentration.

Exploitation des bancs de sel par dissolution. — Dans la plupart des salines où l'on se propose de produire du sel raffiné, ou de desservir des fabriques de carbonate

de sodium par la méthode à l'ammoniaque, on se borne généralement à adopter une marche analogue à la précédente. On pratique deux trous de sonde, l'un en amont pour amener l'eau douce, l'autre en aval pour extraire l'eau salée. Ces trous sont tubés généralement en cuivre sur toute leur hauteur, les tubes sont percés de trous au droit des couches de sel. Dans le tubage à eau salée, on installe le tuyau d'aspiration d'une pompe qui atteint le point le plus bas que l'on se propose d'attaquer.

D'autres fois on ne fait qu'un seul trou de sonde, mais plus gros : il est muni de deux tubages concentriques, l'eau douce descend par l'espace annulaire, le tube intérieur qui descend au fond de la couche laisse remonter l'eau saturée que l'on n'a qu'à pomper.

L'eau douce, maintenue par le plafond de marne argileuse, dissout la partie supérieure de la couche, tandis que l'eau saturée formée descend au fond et remonte par le tube intérieur où elle est pompée. Il se forme ainsi, dans la couche attaquée, une chambre de dissolution dont l'étendue va constamment en croissant. Quand le lac souterrain ainsi formé dépasse un certain diamètre le plafond peut se déliter, le sol s'effondre et le sondage est, par le fait même, mis hors de service.

L'un des effondrements les plus importants qui se soient produits en Meurthe-et-Moselle, est celui qui eut lieu le 9 novembre 1876, à Art-sur-Meurthe et qui a produit une dénivellation de 2 mètres sur une aire, sensiblement elliptique, dont le grand axe dirigé suivant la ligne de plus grande pente de la couche, mesurait 170 mètres de longueur.

Ces effondrements ne sont généralement pas brusques : ils sont le plus souvent annoncés par de légers mouvements du sol, des crevassements dans la maçonnerie : ils s'effectuent lentement avec projection de l'eau par les tubages.

Des accidents d'un autre genre peuvent être causés par l'infiltration des eaux douces dans la terre — au travers de couches situées à une faible profondeur et contenant du gypse, comme cela se présente constamment dans les marnes irisées : il se forme alors, par dissolution du gypse, des cavités d'une certaine étendue, qui déterminent des mouvements d'autant plus dangereux qu'ils se produisent à une moindre profondeur.

Aussi n'autorise-t-on l'établissement des trous de sonde qu'à des distances d'au moins 500 mètres des voies ferrées et 250 mètres des canaux.

Sources salées. — Dans les régions qui renferment des gîtes de sel gemme ou des marnes salifères, on rencontre souvent, à la surface, des sources salées *(soole)*. Ces sources sont évidemment dues au passage de courants d'eau douce dans le gîte salifère. La proportion de chlorure de sodium contenu dans ces sources est très variable ; il peut arriver, en effet, que l'eau salée se trouve mélangée d'eau douce dans son passage à travers le sol. La composition de l'eau est également variable à cause des doubles décompositions qui ont pu se faire au contact des terrains rencontrés par l'eau, ou de l'introduction de matières nouvelles. On peut admettre, d'une façon générale, qu'une source salée est d'autant plus pauvre, plus impure, et, par suite, moins exploitable qu'il y a une plus grande distance entre son point d'émergence et la couche salée qu'elle a traversée. Pour une même source, la composition est d'une constance remarquable.

Les eaux de sources salées contiennent, en premier lieu, du chlorure de sodium, puis des sulfates et chlorures de calcium, de magnésium, de sodium, plus rarement de potassium. Il est à remarquer d'ailleurs que certains de ces sels ne peuvent coexister. Au point de vue pratique, il y a une distinction à établir entre les sources qui contiennent du chlorure de calcium, et celles qui ne renfer-

ment que du chlorure de magnésium. Les premières ne peuvent évidemment pas contenir des sulfates de magnésium, ou de potassium, puisque ceux-ci seraient décomposés. Les eaux salées sont généralement saturées de sulfate de calcium.

Elles exhalent d'habitude une odeur bitumineuse due à la présence de quantités indosables d'une substance qui, pendant l'ébullition, se sépare sous forme d'écume et gêne la cristallisation du chlorure de sodium. On y trouve aussi une substance qu'on appelle matière extractive, résine de terre, etc., qui leur communique, pendant la concentration, une coloration brune et souille les cristaux.

Il est rare que les eaux des sources salées soient assez riches pour être concentrées directement : autrefois on les soumettait à l'évaporation spontanée à la température ordinaire en les faisant couler en nappes minces à la surface de murs formés de fagots exposés aux vents régnants et constituant ce qu'on appelait des *bâtiments de graduation*. Au bout d'un certain nombre de passages, les eaux étaient assez concentrées pour être envoyées aux chaudières et avaient subi une première purification par suite de précipitations de sels peu solubles ; mais les dépenses de premier établissement, d'entretien, de pompage ne laissaient pas d'être élevées et les pertes de sel, résultant de l'entraînement de gouttelettes d'eau par le vent, étaient souvent très considérables, surtout quand il fallait recourir à 5 ou 6 *graduations*.

Aussi, l'expérience ayant montré que les eaux salées sont toujours plus riches à une certaine profondeur et dans le voisinage des gîtes salins qu'au point d'émergence, a-t-on abandonné ce système pour recourir à la méthode des forages qui présente le grand avantage de fournir immédiatement une eau plus pure et assez concentrée pour être envoyée immédiatement aux chaudières.

Toutefois, la richesse en sel n'est pas constante aux différentes profondeurs qu'on atteint successivement. Il peut même arriver que l'on passe par plusieurs maxima et minima. C'est ainsi qu'au forage de Dürrenberg on a fait les observations suivantes :

PROFONDEURS EN MÈTRES	TENEUR EN SEL
12 mètres	4,40 pour 100
23 —	2,9 —
96 —	4,9 —
145 —	2,5 —
310 —	9,3 —
322 —	19,2 —
334 —	16,6 —

On arrête le sondage quand on obtient un liquide susceptible d'être envoyé directement aux chaudières. Quelquefois on n'arrive pas à atteindre le gisement salin ; mais, quand la chose est réalisable sans dépenses exagérées, on cherche à pénétrer de quelques mètres dans le banc de sel, afin d'être sûr d'obtenir une solution saturée.

Concentration des dissolutions salées. — Purification préalable. Nous savons que le chlorure de sodium a une solubilité très peu variable avec la température. Nous ne pouvons donc, comme pour les sels étudiés précédemment, retirer le sel marin de ses dissolutions, par le refroidissement d'une solution concentrée à chaud : il nous faut le recueillir à mesure que l'eau s'évapore.

Si donc l'eau sortant des forages était une solution pure de chlorure de sodium, l'opération serait des plus simples, mais il n'en est pas ainsi ; l'eau salée a généralement la composition suivante, par mètre cube :

250 à	280	kilogrammmes	de chlorure de sodium
5	10	—	sulfate de calcium
10	15	—	sulfate et chlorure de magnésium
2	15	—	sels de potassium



Le sulfate de calcium ne sale pas et est malsain, les sels de magnésium sont amers et ont des propriétés laxatives, de plus, en se concentrant dans les eaux-mères, ils gênent la récolte du sel, et forcent à rejeter prématurément les eaux-mères ; les sels de potassium peuvent déterminer des troubles cardiaques. On doit donc éliminer ces matières étrangères des sels destinés à l'alimentation.

On y arrive par voie chimique et en mettant à profit leurs solubilités relatives.

Dans le département de Meurthe-et-Moselle, on laisse déposer l'eau salée dans de grands bassins en maçonnerie, puis on les clarifie par une addition de chaux (8 kilogrammes de chaux par 100 mètres cubes d'eau salée) ménagée de façon à ne pas atteindre l'alcalinité. De la sorte la magnésie et le sesquioxyde de fer sont éliminés à l'état d'un précipité gélatineux qui entraîne les matières insolubles et une partie des matières organiques signalées ci-dessus.

Il se forme ainsi du sulfate et du chlorure de calcium : ce dernier, réagissant sur le sulfate de sodium, produira pendant la concentration du sulfate de calcium et du chlorure de sodium.

Or le sulfate de calcium est par lui-même peu soluble dans l'eau ; il le devient de moins en moins à mesure que la solution se concentre, et est presque insoluble quand elle marque 26° à 28° B. De plus, si l'on évapore une solution de sulfate de calcium et de chlorure de sodium, au delà de 25 à 27° B, on voit se produire un précipité blanc, grenu, cristallin, tout à fait insoluble, anhydre, formé de parties environ égales de sulfate de calcium et de sulfate de sodium, soit $CaSO^4$, Na^2SO^4, d'une densité assez grande, c'est la glaubérite. Si le précipité existe en grande quantité, il reste en suspension et forme un nuage cristallin plus ou moins épais *(schlott)*, que l'on pêche avec des écumoires ; s'il est peu abondant, il

se dépose peu à peu sur les parois et forme une croûte blanche *(écailles)* sur laquelle le sel vient se déposer.

Le saunier doit donc s'attacher à reconnaître le moment où tout le sulfate de calcium est déposé, avant de pousser activement l'évaporation.

Ce qui reste de sels de magnésium et les sels de potassium sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid : on pourra donc longtemps pêcher le sel avant que leur présence soit gênante.

Poêles d'évaporation. Les chaudières servant à l'évaporation de l'eau doivent avoir une très grande surface de chauffe et une large surface de dégagement pour les vapeurs, puisque celles-ci sont généralement produites à une température inférieure au point d'ébullition. On a donc adopté, en Angleterre d'abord, puis sur le continent, la forme de grands bacs plats, d'une faible hauteur : $0^m,40$ à $0^m,50$ à l'avant, $0^m,50$ à $0^m,60$ à l'arrière ; suivant la rapidité du travail qu'on désire réaliser, on leur donne, comme dimensions transversales, depuis 6 mètres sur 8 mètres, jusqu'à 22 mètres sur 8 mètres. Les chaudières les plus longues sont les plus convenables à l'installation du foyer et du tirage.

Les poêles sont construites en tôle ou en fonte mince ; dans le premier cas, on emploie des feuilles de $1^m,25$ à $1^m,30$ de côté et d'une épaissenr de 7 à 8 millimètres. Ces tôles sont raccordées par des couvre-joints, rivés extérieurement pour que la surface intérieure ne présente pas d'aspérités. Les chaudières de fonte sont formées de plaques, munies de rebords extérieurs rabotés et assemblés par des boulons. Leur durée est notablement supérieure à celle des chaudières de tôle, bien que leur poids soit à peine supérieur.

On protège parfois les poêles contre l'oxydation sous l'influence des eaux salées, en pratiquant le long des bords et à l'extérieur une rigole remplie d'eau salée et

dans laquelle on place du zinc ; il se produit ainsi un couple voltaïque protégeant le fer.

Si l'on n'avait pas à travailler fréquemment le contenu des poêles, le moyen le plus économique, le plus rationnel et le plus avantageux serait évidemment de faire passer les gaz de la combustion à la surface du liquide. On éviterait ainsi une surchauffe du fond, et les vapeurs, en se dégageant dans un courant de gaz chauds, animés d'une vitesse considérable, ne pourraient se condenser : de plus il se produirait un renouvellement rapide des gaz chauds au-dessus du niveau du liquide, favorable à une prompte évaporation, puisque les gaz seraient toujours très éloignés de leur point de saturation.


Fig. 4. — Poêle d'évaporation.

Malheureusement ce système se prête mal aux exigences du travail. Après diverses tentatives, on en est revenu aux chaudières chauffées par dessous. A cause des dimensions de la chaudière, il convient de supporter le fond ; on le fait au moyen de murettes qui déterminent des carneaux *a* de tirage. La figure 4 montre le dispositif adopté pour une chaudière de 20 mètres sur 6^{m},50. La chaudière repose sur les murs d'enceinte et sur des cloisons latérales alternativement interrompues à chaque extrémité pour former des carneaux de tirage.

Deux foyers *f* contigus sont placés en tête, dans l'axe longitudinal de la chaudière, et sur une longueur de quatre mètres, la tôle est protégée contre leur rayonnement direct. La flamme et les gaz chauds de la combustion circulent sous le poêle entre les murettes d'appui

bassin de Meurthe-et-Moselle, de 50 kilogrammes pour 100 kilogrammes de sel.

Quand on travaille des solutions salines non épurées, les dépôts sont très durs et cohérents, leur composition varie entre les limites suivantes :

$CaSO^4$.	12 à	62	pour 100
$MgSO^4$.	0,5	1,75	—
Na^2SO^4.	7,0	21,00	—
K^2SO^4.	0,6	2,00	—
NaCl.	61 à 70 et	75,00	—
KCl.	1,30 à	1,35	—
$MgCl^2$.	0,25	0,95	—
$CaCl^2$.	0,05	2,83	—
$CaCO^3$.	0,10	10,00	—
$MgCO^3$.	0,20	0,90	—
Fe^2O^3 et Al^2O^3.	0,03	1,50	—
SiO^2.	0,02	0,20	—
H^2O.	0,02	6,20	—

A mesure que la précipitation du sel marin se produit, et qu'on extrait le chlorure de sodium au moyen d'un râteau, la liqueur s'enrichit de plus en plus en sels étrangers ; une certaine quantité de ces matières étrangères passe dans le sel extrait, à l'état d'eaux-mères incluses dans les cristaux ; l'impureté du sel est donc d'autant plus grande que le sel se dépose dans une liqueur-mère plus impure. On peut, il est vrai, remédier à cet inconvénient en produisant du sel de plus en plus fin et lavant les produits cristallisés avec de l'eau salée neuve et bouillante. Toutefois, il arrive un moment où le sel cesse d'être marchand, et où il convient d'interrompre l'opération.

Nous verrons, dans le chapitre suivant, le parti que l'on peut tirer des eaux-mères.

Il reste ensuite à laisser égoutter les sels extraits et à les sécher dans un courant d'air tiède.

CHAPITRE II

EAUX-MÈRES DES MARAIS SALANTS. — SELS DE DÉBLAIS DE STASSFURT

Généralités. — Dans le chapitre précédent nous avons supposé qu'on rejette à la mer les derniers produits des marais salants quand ils sont devenus incapables de déposer du chlorure de sodium assez pur pour les divers emplois. Nous avons maintenant à nous occuper d'une industrie annexe qui a pour but d'utiliser soit les derniers produits provenant de l'évaporation des eaux de mer actuelles, soit des produits sélectionnés produits par la concentration des eaux de l'Océan, dans des conditions spéciales.

Quand nous avons étudié le travail pratiqué dans les salins du Midi, nous avons abandonné l'étude de la concentration des sels dès qu'ils marquent 35° B. Il reste cependant, dans les eaux-mères, non seulement du chlorure de sodium, mais des sulfates alcalins, des sels de potassium, de magnésium, des iodures et des bromures.

Il y a près de cinquante ans, un savant aussi modeste qu'éminent, Balard, auquel nous devons la découverte du brome en 1826, avait été frappé de la richesse des eaux-mères des marais salants en sels potassiques : méridional et dévoué aux intérêts de ses compatriotes, il voua nombre d'années de sa vie à doter les industriels du Midi d'une industrie annexe de celle des marais salants et c'est, en grande partie, à son ingéniosité que nous devons l'industrie actuelle des sels de potassium qui, des salins du Midi, a été transportée dans le bassin de Stassfürt.

Balard était arrivé, par des méthodes fort ingénieuses, fondées sur la solubilité des sels, à établir des méthodes

de fabrication, permettant de retirer des eaux-mères des marais salants non seulement la majeure partie des sels de potassium, mais aussi presque tout le sulfate de sodium qui y restait contenu. On apercevait, dans cette découverte, la possibilité d'éteindre une partie des fours à sulfate et de supprimer l'importation des potasses de Russie et d'Amérique. A l'époque où Balard fit connaître ses procédés, on ne prévoyait pas encore l'utilisation agricole des composés potassiques qui ont acquis, aujourd'hui, une si grande importance et peuvent modifier actuellement les conditions du marché commercial.

A la suite des essais faits par Balard, dans une voie semi-industrielle, des opérations plus sérieuses furent instituées aux salins de Berre, et les résultats obtenus furent si satisfaisants qu'en 1857, si je ne me trompe, une compagnie puissante se forma pour exploiter les procédés Balard au salin Giraud, en Camargue ; on utilisa une superficie de 1 500 hectares qu'on eût pu d'ailleurs porter à 10 000 hectares, d'après l'étendue des propriétés acquises. L'usine de Salyndres fut fondée pour utiliser les produits fournis par l'industrie nouvelle.

Tout présageait un grand succès à l'industrie nouvelle, déjà les premiers produits du salin Giraud et de Salyndres se répandaient sur le marché, quand un fait inattendu renversa toutes les espérances.

On venait de découvrir dans les *morts-terrains* d'une petite ville de la Saxe prussienne, Stassfürt, un gigantesque banc de sels potassiques et magnésiens, identiques à ceux que fournit le traitement des eaux-mères des marais salants.

Aussitôt le prix des sels potassiques, autres que le carbonate de potassium, tomba dans des proportions considérables. Le chlorure potassique, qui valait 50 à 55 francs les 100 kilogrammes, ne fut plus vendu que 20 francs ; les bénéfices entrevus par nos compatriotes s'évanouirent.

et bientôt les usines montées autour de Stassfürt restèrent maîtresses du marché.

La compagnie de Salyndres lutta énergiquement ; son habile directeur, M. Merle, étudia, modifia les procédés employés, les amena à un perfectionnement tel que l'industrie des eaux-mères subsiste et n'attend qu'une circonstance favorable pour reprendre son activité.

Pour bien nous rendre compte des procédés employés par les deux industries concurrentes, nous commencerons par étudier la plus ancienne, celle des marais salants, qui, en partie, a servi de modèle à sa rivale.

Il nous suffira, pour cela, de poursuivre les travaux d'Usiglio, alors directeur de l'usine de Salyndres, dont nous avons donné les premiers résultats dans le chapitre précédent.

Nous avons vu qu'à partir de 26° B, le chlorure de sodium, qui se dépose sur les tables salantes, cristallise à l'état de pureté, et ne commence à être fortement souillé de sels magnésiens qu'aux abords de 30° B, que, par suite, on arrête, habituellement, dans les marais-salants du Midi, la récolte du sel quand les eaux-mères marquent de 30 à 32° B.

A partir de ce moment, un mètre cube d'eaux-mères est réduit aux quantités indiquées ci-dessous et le liquide résiduel contient :

	EAU à 28°,5 B	EAU à 32°,3 B	EAU à 35° B
Résidu	0,039	0,025	0,0162
$CaSO^4,2H^2O$	0,0144	»	»
NaCl	9,3756	4,4796	2,5885
$MgSO^4$	2,4978	2,4550	1,8545
$MgCl^2$	3,2152	3,1904	3,1640
NaBr	0,4972	0,3966	0,3300
KCl	0,5539	0,5339	0,5339
	16,1348	11,0555	8,4709

DEGRÉ B	VOLUME DE L'EAU après le dépôt	DÉPOTS OBTENUS							
		Fe_2O_3	$CaCO_3$	$CaSO_4+2H_2O$	NaCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaBr	KCl
3°,5	1,000	»	»	»	»	»	»	»	»
7 1	0,533	0,0030	0,0642	»	»	»	»	»	»
11 5	0,316	»	traces	»	»	»	»	»	»
14 0	0,245	»	traces	»	»	»	»	»	»
16 75	0,190	»	0,0530	0,5600	»	»	»	»	»
20 60	0,1445	»	»	0,5620	»	»	»	»	»
22 00	0,131	»	»	0,1840	»	»	»	»	»
25 00	0,112	»	»	0,1600	»	»	»	»	»
26 25	0,095	»	»	0,1508	3,2614	0,0040	0,0078	»	»
27 00	0,064	»	»	0,1476	9,6500	0,0130	0,0356	»	»
28 50	0,039	»	»	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	»
30 20	0,0302	»	»	0,0144	2,6440	0,0174	0,0150	0,0358	»
32 40	0,023	»	»	»	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	»
35 00	0,0162	»	»	»	1,4040	0,5380	0,0274	0,0620	»
Total des sels déposés. . .		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224	»
Sels restant dans les 16,2cc. .		»	»	»	2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339
Total des sels contenus dans 1 litre d'eau de mer. . .		0,0030	0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339

Les quantités de sels déposées aux différentes concentrations sont d'ailleurs donnés par le tableau ci-dessus.

Par suite, les eaux marquant de 30 à 32° B sont devenues impropres à la fabrication du sel marin : ce sont des eaux-mères que l'on met de côté et qui vont servir à l'industrie que nous nous proposons d'étudier.

Méthode Balard. — Balard, prenant les eaux-mères des marais salants du Midi, comme matière première, commençait par les concentrer à 35° B, et obtenait ainsi un produit cristallin de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium (appelé *sel mixte*) d'où par refroidissement, il retirait du sulfate de sodium. L'eau-mère enfermée dans des citernes, était exposée, pendant l'hiver à la température de 6° et déposait du sulfate de magnésium hydraté $MgSO^4 + 7H^2O$. Enfin, l'été arrivant, une nouvelle concentration se produisait et donnait un chlorure double de magnésium et de potassium que nous connaîtrons bientôt sous le nom de *carnallite* et que nous apprendrons à traiter.

Méthode à 28°. — A cette méthode imaginée par Balard, succéda bientôt la première méthode de Merle, appelée *méthode à* 28°. L'eau-mère était concentrée sur des aires jusqu'à marquer 28° B, puis, pendant la campagne d'été, elle était emmagasinée dans de grands réservoirs, d'où elle était dirigée dans des appareils réfrigérants où sa température tombait à — 2° ou — 3°. Dans ces conditions une double décomposition se produit entre le chlorure de sodium et le sulfate de magnésium, et il se dépose $Na^2SO^4 10H^2O$ qu'il suffit de recueillir et d'essorer et il reste du chlorure de magnésium très soluble qu'on a longtemps rejeté et qui peut servir maintenant à la production du chlore.

Les eaux-mères séparées des cristaux sont évaporées dans des chaudières à feu nu et concentrées jusqu'à 36° B.

Dans cette opération, presque tout le chlorure de sodium se dépose en grains fins.

Les eaux-mères sont ensuite refroidies et évaporées sur des aires dallées et bétonnées et fournissent un sel mixte $KCl,MgCl^2,6H^2O$, la *carnallite* que nous retrouverons à l'état naturel. Ce précipité, traité par la moitié de son poids d'eau froide, se décompose, le chlorure de magnésium repasse en dissolution tandis que les trois quarts du chlorure de potassium cristallisent.

Par ce procédé un mètre cube d'eau-mère à 28° représentant 75 mètres cubes d'eau de mer fournit :

40 kilogrammes	de sulfate de sodium anhydre.	
120	—	de chlorure de sodium.
10	—	de chlorure de potassium.

Mais, pour faire fonctionner les appareils réfrigérants, on consommait beaucoup de charbon et devant la concurrence du sel de Stassfürt, on courait à la ruine : on a donc abandonné cette méthode pour recourir à la suivante.

Méthode du salin Giraud. — La méthode employée depuis 1875 au salin Giraud est une combinaison des deux précédentes. A la première elle emprunte la concentration à 35° B, à la seconde le refroidissement artificiel.

Comme autrefois, on concentre sur le sol jusqu'à 28° B et l'on récolte le sel ; à partir de 28°, on poursuit la concentration sur des aires dallées et cimentées. Au salin Giraud, on consacre à ce travail 50 hectares à sol bien battu et 16 hectares à sol cimenté.

Pendant le jour, les eaux se concentrent, continuent à déposer du chlorure de sodium mélangé de sulfate de magnésium : mais, pendant la nuit, sous l'influence du rayonnement, elles subissent un refroidissement considérable et laissent cristalliser du sulfate de magnésium

$MgSO^4,7H^2O$, de sorte que l'eau-mère ne marque plus que 32° à 33° B. Le lendemain l'eau se réchauffe naturellement, mais se concentre et ne peut par suite redissoudre tout le sel de la nuit et bientôt le sulfate de magnésium est recouvert d'une nouvelle couche de chlorure de sodium. Ces deux phénomènes se reproduisant périodiquement, on finit par obtenir un dépôt salin, sel mixte, contenant 40 à 45 parties de sulfate de magnésium et 50 à 55 de chlorure de sodium.

Les eaux-mères résiduaires sont emmagasinées dans de grands réservoirs cimentés de 35 000 mètres cubes pour servir à la fabrication du chlorure de potassium. Nous y reviendrons bientôt.

Les sels mixtes sont dissous dans de l'eau à 30° de façon à fournir une solution marquant 30° B, qu'on appelle *eaux pur-sang*.

Ces eaux sont refroidies à 3° ou 4° au-dessous de 0° par des appareils Carré : deux appareils de ce genre, capables de fournir 500 kilogrammes de glace par jour, suffisent à la cristallisation de 25 à 30 tonnes de sulfate de sodium cristallisé ($Na^2SO^4 + 10H^2O$) par vingt-quatre heures.

L'opération est continue, les eaux pur-sang entrent d'un côté, déposant leur sulfate de sodium, sortent à l'autre extrémité après avoir absorbé une partie de la chaleur des eaux pur-sang entrantes et sont finalement renvoyées à la mer ou aux ateliers pour production du chlore.

Le sulfate de sodium est extrait par une noria et rapidement essoré ; mais il faut le déshydrater pour l'obtenir sous la forme commerciale ordinaire : il faut donc lui faire perdre 56 pour 100 d'eau, c'est-à-dire éliminer 1 273 kilogrammes d'eau par tonne de sel anhydre. On a longtemps fait cette dessiccation dans un séchoir à air chaud traversé par des wagons sur lesquels le sulfate était étalé. On dépensait 500 kilogrammes de houille par

tonne de sel desséché, ce qui enlevait presque tout le bénéfice de l'opération.

Depuis 1878, le procédé est beaucoup plus économique. On porte le sel à une température peu supérieure à 33° ; il fond alors dans son eau de cristallisation, puis laisse déposer environ 4 dixièmes de sel anhydre : on introduit alors 20 à 22 pour 100 de *sel mixte* ; par cette addition, la solubilité du sulfate de sodium anhydre diminue beaucoup et ce sel se précipite à l'état d'un dépôt cristallin, sableux, très facile à essorer. Le sel ainsi obtenu est très pur et convient parfaitement à la fabrication du verre blanc. Les eaux-mères servent à la production de nouvelles *eaux pur-sang*.

Revenons maintenant à nos eaux à 35°. Ces eaux portées à l'ébullition sont additionnées d'une solution bouillante de chlorure de magnésium ; il se précipite, en un clin d'œil, un dépôt de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium, et si nous faisons refroidir nous avons une cristallisation de *carnallite* $KCl,MgCl^2,6H^2O$ que nous apprendrons à traiter plus loin pour en retirer le chlorure de potassium.

Pour éviter les dépenses de charbon, on opère maintenant autrement : les eaux à 35° sont évaporées sur des tables cimentées jusqu'à 37° et donnent le *sel d'été* contenant encore du chlorure de sodium et du sulfate de magnésium à 7 molécules d'eau, mais où tout le potassium est concentré sous forme de *kaïnite* $K^2SO^4,MgSO^4,MgCl^2+6H^2O$ et de *carnallite* $KCl,MgCl^2+6H^2O$.

Ce sel d'été, étant dissous dans l'eau chauffée à 90 ou 100°, laisse déposer par refroidissement un nouveau sel double, la *schönite* $K^2SO^4,MgSO^4+6H^2O$, tandis qu'il reste du chlorure de magnésium en dissolution.

La schönite reprise par une quantité insuffisante d'eau chaude se dédouble et donne par cristallisation la moitié de son sulfate de potassium, tandis qu'il reste en

dissolution un sel ayant sensiblement pour formule $K^2SO^4,2MgSO^4$. Ce sel traité par un excès de chlorure de potassium laisse déposer tout son sulfate de potassium seul ou mélangé de carnallite :

$$K^2SO^4,2MgSO^4 + 4KCl = 3K^2SO^4 + 2MgCl^2.$$
$$K^2SO^4,2MgSO^4 + 6KCl = 3K^2SO^4 + 2(KCl,MgCl^2).$$

De l'eau-mère, on précipite le sulfate de sodium par un refroidissement à 15 ou 18°, puis on extrait le chlorure de sodium par évaporation, et enfin par addition de chlorure de magnésium on a de la carnallite que l'on dédouble.

Industrie du bassin de Stassfürt

Historique. — La ville de Stassfürt est située au Sud-Ouest de Magdebourg, sur la Bode, qui prend sa source dans le Harz. L'histoire de l'industrie de cette ville est très ancienne ; pendant longtemps c'est elle qui concentra la fabrication du sel en Allemagne. On ignore la date de sa fondation, mais il est à présumer qu'elle est due aux sources salines. Ces sources furent déjà mentionnées par Agricola. Il est question pour la première fois, de la ville même, dans l'histoire de Charlemagne. On pense que cet empereur y tint une assemblée populaire en 806. Il y aurait donc onze siècles que l'industrie du sel existe à Stassfürt. On peut diviser l'histoire de cette industrie en deux périodes, dont la première s'étend depuis la création de la ville jusqu'en 1839, époque du premier sondage. Dans la seconde, qui s'étend jusqu'à présent, on découvrit de nouveaux trésors souterrains qui donnèrent à l'industrie du sel son essor actuel.

La chronique de Stassfürt relative à la première période admet qu'il y existe un courant salin beaucoup plus profond que dans le reste de la Saxe. Ce courant se diviserait. Une partie irait alimenter les sources salées de

Halle, se dirigerait de là vers Salze et jaillirait à Süldorf, près de Magdebourg. Une autre branche du courant irait sur Strassfürt, un troisième sur Ascherleben.

Jusqu'en 1452, la saline se trouva d'abord sur la Sulze près du bourg de Alt-Stassfürt. On y avait conservé depuis des siècles, les trois puits salés et ils étaient un témoin du passé; mais à partir de 1452, de fréquents mouvements souterrains devièrent les eaux vers la ville de Neu-Stassfürt. Anna von Schladen, abbesse de Hecklingen, y fit forer un puits salé, creusé de 86 mètres dans le roc qui donnait une source de 16 pouces, environ 13 mètres cubes à l'heure. Un second puits fut percé à 78 mètres, mais ne servait qu'en cas de besoin, à cause de la faible richesse de son eau. Le grand puits s'est conservé jusqu'à ces derniers temps.

Les eaux salées étaient concentrées dans des salines appelées *kot* (hutte ou mauvaise barraque), d'où le nom de kötiger (kötner ou köthner) donné aux sauniers. La concentration était réglementée, elle commençait le dimanche après midi et devrait être terminée le dimanche soir suivant. On chauffait à Alt-Stassfürt avec de la paille et du bois, à Neu-Stassfürt parfois avec de la houille.

Les kots appartenaient d'abord aux princes d'Anhalt, puis furent donnés en apanage à des églises et à des seigneurs. En 1514, il y avait 56 propriétaires possédant qui 1/2, qui 1/3, qui 1/4 de source, nommés Erbherren, à Stassfürt : ils constituaient la noblesse saunière et choisissaient annuellement deux principaux d'entre eux qui avaient la surveillance générale et tranchaient les différents.

Le commerce du sel rendit vite Stassfürt florissant, et y attira un grand courant d'affaires. Les salines regorgeaient d'ouvriers. Il en fut ainsi jusqu'à la fin du XVIII[e] siècle, où la concurrence s'établit. L'électeur de Saxe créa en 1780 une saline à Dürrenberg et ouvrit un entrepôt à Artern.

A la suite de la diminution du commerce du sel, l'as-

semblée des sauniers décida de céder les établissements au roi pour la somme de 300 000 marcs, payables à la volonté du roi, moyennant un intérêt annuel de 4 pour 100.

La situation de l'industrie saunière devint d'année en année plus précaire : le bois renchérissait et le débit du sel diminuait. L'importation du sel était interdite dans la Saxe électorale, le transit était frappé d'un droit élevé et la consommation locale était trop faible. La misère régnait dans la population saunière, autrefois, si florissante ; dans ces conditions le roi acheta les salines, avec tout ce qui en ressortissait, pour 255 000 marcs. On travaillait alors dans 24 ateliers ; une partie furent démolis, à d'autres on prit leur matériel, et l'on établit en place, une grande usine de concentration, où l'on ne fait plus maintenant le salinage, mais la préparation du sel pour l'agriculture. La saline ne paraît pas avoir repris une vie active entre les mains du roi, car, en 1799, on eut l'idée d'établir à Stassfürt une filature de laine pour donner du pain aux pauvres de la ville et aux sauniers. Pendant les guerres de l'empire, les travaux s'arrêtèrent presque complètement aux salines et ne reprirent qu'en 1815, pour être continués pendant 24 ans dans les mêmes conditions.

On se préoccupa alors non de travailler les eaux salées, mais de rechercher la matière même qui alimentait les sources. Celles-ci, naturelles ou artificielles donnaient un indice sur la situation du gisement : on se dirigeait d'ailleurs d'après les renseignements géognostiques, en particulier d'après les affleurements de gypse et d'anhydride qui sont les satellites habituels du sel gemme.

On savait d'ailleurs que ce minéral peut se trouver dans toutes les formations depuis le Zechstein jusqu'aux terrains tertiaires, quand les conditions convenables sont remplies. Le sel gemme appartient au grès bigarré dans le Cheshire, au muschelkalk en Souabe, au keuper en Lorraine, au tertiaire à Wielicka.

L'attention se porta d'abord sur la moitié méridionale du bassin de l'Allemagne du Nord. D'après Veltheim, cette partie est divisée par le Harz en deux bassins : celui de Thuringe et celui de Magdebourg-Halberstadt. Le premier est séparé par les hauteurs du Kyffhäuser en deux parties, l'une septentrionale, l'autre méridionale. Les sources et les forages y dévoilaient la présence du trésor caché. Souvent on se contentait d'obtenir des eaux assez saturées pour être traitées économiquement; mais à Stassfürt et à Erfürt, ainsi que dans le bassin de Magdebourg-Halberstadt et en Thuringe, on se décida à chercher le sel lui-même par des puits.

Bischof a réuni dans le tableau suivant les résultats obtenus sur les conditions géognostiques dans lesquelles se présente le sel gemme :

On avait commencé des sondages à Stassfürt en 1725 et 1731, mais, à cause des difficultés techniques rencontrées et des frais qu'ils entraînaient, on s'arrêta à la profondeur de 186 mètres. Ces sondages causèrent une désillusion. Les premiers trous de sonde pour rechercher le sel furent pratiqués, dans le siècle actuel, en 1837 à Buffleben, Stotternheim et Astern.

En 1839 on se remit à l'œuvre à Stassfürt ; le travail fut commencé le 3 avril ; en 1843 on avait atteint la profondeur de 306^m,3, la sonde perça une couche de marne de 6^m,20 et atteignit un gisement de sels puissant de 325 mètres. On espérait avoir du sel pur : ce fut encore une désillusion. Les échantillons ramenés du fond accusèrent la présence de sels magnésiens, 100 parties d'eau contenaient :

Sulfate de calcium	4,01
Chlorure de potassium	2,24
Chlorure de magnésium	19,43
Chlorure de sodium	5,61
	31,29

ALTITUDE	BASSIN DE MAGDEBOURG-HALBERSTADT								BASSIN DE THURINGE				
	SCHÖNEBECK	SCHÖNEBECK Forage					STASSFURT		STOTTERNHEIM	BUFFLEBEN	ERFURT	HEINRICH HALL	ARTERN
		n° 8	n° 5	n° 6	n° 4	n° 3	Prusse	Anhalt					
PAR RAPPORT A LA MER BALTIQUE	98m,9	52m,7					69m,3	74m	167m,7	286m,5	187m,6	?	133m,1
Alluvions et diluvium	1,5	62,0	11,6	9,4	7,8	9,4	8,4	6,2	6,2	4,7	13,4	»	105,1
Keuper et argile carbonifère	166,0	»	»	»	66,2	136,4	»	»	188,3	39,2	203,7	»	»
Muschelkalk	188,3	»	52,1	275,2	334,9	341,2	»	»	120,8	119,2	118,3	»	»
Gypse avec argile rouge et marne	»	»	»	»	»	»	»	»	53,0	49,5	»	»	»
Grès bigarré	123,0	251,0	400,8	148,1	118,3	66,5	180,7	»	»	»	»	52,1	78,1
Gypse, anhydrite et marne	»	»	»	»	»	»	66,8	144,7	»	»	»	44,8	61,2
Zechstein	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	64,9
Profondeur jusqu'au sel	478,8	313,0	464,5	432,7	527,2	553,6	255,9	150,9	368,3	212,6	335,4	96,9	309,3
Le sel repose sur	le grès bigarré.								le muschelkalk.			le zechstein.	

On était porté à considérer la continuation du travail comme inutile. En 1848, on se décida à poursuivre sur les encouragements du Pr Marchand, de Leipzig, et les échantillons ramenés par la sonde montrèrent que les couches supérieures contiennent plus de potassium et de magnésium, les couches inférieures du sel gemme beaucoup plus pur. On a percé depuis, dans la masse 230 mètres sans atteindre le mur, et quelques géologues estiment qu'il faudrait encore descendre à 300 mètres plus bas.

Le gouvernement prussien résolut alors de forer deux puits à Stassfürt. Le premier puits, celui de la Heydt, fut commencé en décembre 1851, le second, celui de Manteuffel, en janvier 1852. En novembre 1856, on trouva le sel à la profondeur de 256 mètres ; on continua jusqu'à la profondeur de 334^{m},6, et les deux puits furent réunis par un travers-banc. On constata qu'au-dessus du sel gemme se trouvent des couches de sel bigarré. Ces couches furent négligées jusqu'à ce qu'on eût reconnu leur richesse en potassium : elles trouvèrent alors leur emploi et couvrirent largement le travail entier.

Le succès du gouvernement prussien décida son voisin, celui d'Anhalt, à l'imiter. On se mit à l'œuvre en 1857, et l'entreprise fut favorisée par le fait que les couches souterraines se relèvent d'environ 30° vers l'est, si bien que le grès interposé en Prusse n'existe pas à Anhalt. On rencontra le sel à 144 mètres seulement. Le 30 juin 1858, le sondage atteignait la profondeur de 314 mètres. La nouvelle saline fonctionnait le 1er août. On lui donna le nom de Leopoldshall. Le puits fut arrêté à 155 mètres.

Dans les puits prussiens, la couche de sel se présente sous un angle de 30°, dans le puits d'Anhalt, sous celui de 44°.

On peut estimer à 1 400 kilomètres carrés la superficie de cette immense nappe de sel : c'est la plus importante du monde.

On peut considérer que le gisement total s'étend de la province de Hanovre, à travers le Brunswick, jusque dans la Saxe prussienne, suivant une ligne dirigée de Celle à Connern.

La partie Nord-Ouest est très large, la partie opposée forme un bassin plus étroit, dont les limites visibles extérieurement doivent être d'un côté les pnetes du Harz, et de l'autre les coteaux de Magdebourg.

Dans ce petit bassin, le sel gemme a été recouvert, comme à Stassfürt, par des résidus de l'évaporation des eaux-mères du sel marin, dont la dessiccation s'est naturellement avancée des rives vers le milieu : aussi la puissance des couches potassées croît progressivement à mesure qu'on s'approche de la zone de plus grande profondeur.

D'après les sondages et les recherches géologiques, le bassin potassique paraît limité de la façon suivante : petit côté au Nord-Ouest entre Kroppenstedt et Westerregeln, petit côté opposé au Sud-Est entre Giersleben et Schackmthal : un des grands côtés est formé par une ligne traversant Westerregeln, Tarthum, Aschersleben, Leopoldshall et Osmarsleben : l'autre grand côté, qui lui est parallèle, va de Gross-Schierstadt sur Ascherleben et Friedrichschaue. Au Nord-Ouest, il est limité par des pentes abruptes, sur les autres côtés par des pentes très régulières.

En 1897, outre les deux mines indiquées ci-dessus, il existait les exploitations particulières de Neu-Stassfürt à Löderburg, Ludwig II à Stassfürt, Schmidtmanshall à Aschersleben, Douglashall à Westerregeln, Wilhelmshall à Anderbeck.

Les sels de déblais (Abraumsalz). — Comme il est dit plus haut, on n'avait, en perçant les puits de Stassfürt et de Léopoldshall, que le sel gemme en vue. Mais pour l'atteindre, il avait fallu éliminer une grande quantité de

sels des couches supérieures, ce sel fut d'abord considéré comme inutilisable, à cause de son impureté, de son amertume et de sa couleur bariolée, on l'appelait sel de déblais (abraumsalz). On l'amoncelait en tas à la bouche du puits où on l'employait à remblayer les galeries. Mais quand l'analyse chimique y eut décelé la présence du potassium, l'attention se porta sur ces rebuts.

En 1859, le savant chimiste H. Rose fit connaître la valeur de ces produits méprisés : une commission royale fut envoyée pour étudier les installations du salin de Berre.

En même temps, le Pr Reichardt soumettait les sels de déblais à une étude scientifique approfondie et publiait, en 1860, les résultats de ses recherches, sous le titre de « das Steinsalzbergwerk Strassfürt » dans les actes de l'académie des sciences K. K. Léopold. Carolin. D'autres publications de l'auteur parurent en 1862 et ultérieurement dans les « Archiv. der Pharmacie. » En 1864, parut un ouvrage du conseiller royal des mines, Bischof, directeur des salines de Stassfürt sous le titre « les salines de Stassfürt » où elles étaient étudiées au point de vue du mineur.

En 1861, l'utilisation des sels de déblais était commencée. On peut dire qu'elle forme le pivot de l'industrie chimique allemande.

Bischof divise le banc salin, puissant de 490 mètres, en quatre étages, au point de vue de sa composition chimique.

1° L'étage inférieur ou *région de l'anhydrite* constitue une couche de 330 mètres environ, formée de bancs de sel gemme pur, avec des lits d'anhydrite, indiquant probablemeut des invasions successives de la mer.

2° Le second étage ou *région de la polyhalite*, puissant de 62 mètres, est formé de sel gemme pur, renfermant un peu de sels de magnésium et de potassium avec des lits de polyhalite.

3° Le troisième étage ou *région de la kiésérite*, puissant de 56 mètres, contient à côté des bancs de sel gemme principalement des sulfates.

4° L'étage supérieur ou *région de la carnallite*, de 42 mètres d'épaisseur, est formé d'un mélange de sel gemme avec des composés magnésiens et potassiques. Il est en pleine exploitation depuis 1863.

Les dimensions indiquées ci-dessus ont trait au gisement de Stassfürt ; celui de Léopoldshall présente quelques différences. Au reste les distinctions entre les diverses régions ne sont pas absolument tranchées.

Le tableau suivant donne une idée relative de la composition du gisement de Stassfürt.

	SEL MARIN	ANHYDRITE	POLYHALITE	KIÉSÉRITE	CARNALLITE	TACHYDRITE
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
Région de l'anhydrite (330m).	95,5	4,5	»	»	»	»
— de la polyhalite (62m).	91,5	0,66	6,63	»	»	1,51
— de la kiésérite (56m).	65,0	2,00	»	17,0	13,0	3,00
— de la carnallite (42m).	25,0	»	»	16,0	55,0	4,0
ENSEMBLE. . . (490m).	85,0	3,77	0,80	3,3	6,2	1,0

Région de l'anhydrite. — Nous avons vu que cette région est divisée par des lits d'anhydrite. Ceux-ci appelés par les mineurs *anneaux annuels* (Jahresringe) sont parallèles ; leur épaisseur varie de 1 à 2 centimètres : ils divisent la masse de sel en tranches de 5 à 10 centimètres, atteignant en moyenne 9 centimètres d'épaisseur, et parfois 16. Si l'opinion des mineurs est exacte, et que chaque lit d'anhydrite corresponde au dépôt d'une année, d'après l'ingénieur des mines Prinz de Schönaich-Carolath, le

gisement aurait mis 15 000 ans à se former. Les lits d'anhydrite sont colorés en gris par une matière bitumeuse.

Le sel gemme se présente en masses cristallines, incolores, rarement parfaitement transparentes, clivables suivant les faces du cube. Il est souvent rendu nébuleux par des inclusions d'anhydrite ou de gypse.

Par contre, le sel gemme des régions de la polyhalite et de la carnallite est coloré en bleu et en rose par des matières hydrocarbonées. Le sel rose se trouve surtout à Léopodshall. Le sel bleu résiste à une température de 300° : chauffé plus fortement, il se décolore subitement.

Région de la polyhalite. — La polyhalite, sulfate triple de calcium, potassium et magnésium hydraté, $2CaSO^4$, $MgSO^4, K^2SO^4 + 2H^2O$, forme, dans le sel gemme, des bandes de 5 à 30 millimètres : on la trouve aussi en rognons à Léopoldshall. La surface extérieure de ces bandes est foliacée. Ce corps est amorphe, d'un gris clair et rappelle les lits d'anhydrite. Comme ce corps, il divise le sel en couches de 5 à 10 centimètres : il se distingue par des ondulations semi-circulaires de ses lits. La cassure de la polyhalite est conchoïde. Elle est parfois teintée par des lignes foncées de matières organiques brunes. L'eau décompose ce corps et dissout les sulfates de magnésium et de potassium.

Il existe une variété de polyhalite, où les sulfates sont simplement juxtaposés.

Région de la kiésérite. — La kiésérite $MgSO^4 + H^2O$ forme des bancs d'une épaisseur de 2 à 30 centimètres. C'est un corps blanc, ou coloré en rouge par de l'oxyde de fer, il a une texture grenue et compacte. Transparent au moment de l'extraction, il devient trouble à l'air et attire l'humidité. Avec une petite quantité d'eau, il durcit : avec plus d'eau il se change en sulfate de magnésium à 7 molécules d'eau.

Région de la carnallite. — La carnallite $KCl,MgCl^2 + 6H^2O$ forme des bancs plus ou moins puissants, bigarrés, assez bien délimités par des lits de sel gemme et de kiésérite. Le sel gemme est généralement coloré en gris foncé par des matières bitumineuses.

La carnallite est rarement incolore ou blanche ; parfois elle est grise, le plus souvent des plaques de fer spéculaire lui donnent un ton allant du rose au rouge brun. La carnallite rouge est cristalline, sa densité est faible, 1,618. Elle est déliquescente et laisse du chlorure de potassium comme résidu. Outre l'oxyde de fer, la carnallite contient souvent, comme impuretés, des substances terreuses et de petites quantités de chlorure de calcium et de sodium. Reichardt y a aussi trouvé du soufre, de la silice, de l'anhydrite et des matières organiques.

La *sylvine* KCl se trouve à l'état isolé. C'est un sel peu soluble. Le sel compact de Léopoldshall est blanc, à éclat porcelanique, celui de Stassfurt est bleuâtre. Ce sel est d'une saveur amère. Il est facile à cliver. On le trouve rarement cristallisé. Il forme parfois des blocs de 30 kilogrammes. On croit que la sylvine est de formation primaire ; toutefois il s'en trouve d'artificielle dans les parties abandonnées du gisement, celle-ci se présente à l'état de grappes ou de stalactites.

La *tachydrite* $CaCl^2,2MgCl^2 + 12H^2O$ est ainsi nommée à cause de sa déliquescence. Elle se trouve en strates de 5 à 10 centimètres contre le toit du gisement. A l'état frais, elle est transparente, d'une couleur cireuse ou rouge-orangé et d'un aspect savonneux. A l'air, elle prend un ton mat et se liquéfie. Elle se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

La *stassfurtite* ou boracite $2Mg^3B^8O^{15},MgCl^2$ prend le premier nom quand elle a l'aspect dense, spécial à Stassfurt, et le second quand il s'agit du minéral cristallisé propre à Lüneburg et à Segeberg.

La strassfurtite forme des rognons dans les couches supérieures, des lits ou des petites particules dans la kiésérite ; on la trouve à l'état de rognons sphériques dans la carnallite, où ils peuvent atteindre la grosseur de la tête et peser 20 à 30 kilogrammes. Ce corps est blanc, crayeux, jaunâtre, gris, vert ou brun ; il est souvent pénétré par la carnallite ou la kiésérite ; on le trouve souvent au milieu des couches sphériques de tachydrite ou de carnallite.

Bischof a décrit une stassfurtite ferrugineuse ayant pour formule $Mg^3B^4O^{15},Fe^3B^4O^{15},MgCl^2$.

La stassfurtite attire l'humidité, elle se conserve sous l'eau.

Ce corps cristallise en petits prismes à cassure plane ou esquilleuse. Il est insoluble dans l'eau, mais le devient en présence d'acides ou de sels étrangers.

La boracite cristallise dans le système régulier en cubes ou en tétraèdres.

La *kaïnite* $K^2SO^4,MgSO^4,MgCl^2+6H^2O$ se trouve au toit du gisement au-dessus de la carnallite. C'est habituellement un sel grenu, gris, parfois jaune ou blanc. Elle est trop rare pour être exploitée à Strassfurt, tandis qu'on peut l'exploiter à Léopoldshall.

On trouve souvent dans la kaïnite du gypse, de l'anhydrite et du quartz.

Ce corps ne peut se dissoudre dans l'eau sans se décomposer : il donne $MgSO^4,K^2SO^4+6H^2O$ à côté de quantités variables de sulfate de magnésium, de chlorures de magnésium, de sodium et de potassium.

La *reichardtite* $MgSO^4,7H^2O$ a été trouvée à Stassfurt et à Léopoldshall, au toit du gisement, sous une épaisseur de 2 à 3 centimètres. C'est un corps gris, dur, translucide ou transparent, cristallin, à éclat vitreux, à structure foliacée ou grenue.

La *schönite* $K^2SO^4,MgSO^4+6H^2O$, qui se forme par

NOM	SYNONYMES	FORMULE	COMPOSITION	DENSITÉ	SOLUBILITÉ À 18° C. DANS 100 D'EAU
Anhydrite	Karsténite.	$CaSO^4$	100 $CaSO^4$.	2,968	0,20
Boracite	»	$2Mg^3B^4O^{15},MgCl^2$	89,39 $Mg^3B^4O^{15}$. 10,61 $MgCl^2$.	2,95	Très peu soluble.
Carnallite	»	$KCl,MgCl^2,6H^2O$	26,76 KCl. 34,50 $MgCl^2$. 38,74 H^2O.	1,618	64,5
Fer spéculaire	»	Fe^2O^3	100 Fe^2O^3.	3,35	Insoluble.
Glaubérite	Brongniartite.	$CaSO^4,Na^2SO^4$	48,87 $CaSO^4$. 51,13 Na^2SO^4.	2,73	Décomposé.
Kaïnite	»	$K^2SO^4,MgSO^4,MgCl^2 + 6H^2O$	36,34 K^2SO^4. 25,24 $MgSO^4$. 18,95 $MgCl^2$. 19,47 H^2O.	2,138	79,56
Kiésérite	Martinsite.	$MgSO^4 + H^2O$	87,10 $MgSO^4$. 12,90 H^2O.	2,517	40,90
Polyhalite	»	$2CaSO^4,MgSO^4,K^2SO^4 + 2H^2O$	45,18 $CaSO^4$. 19,93 $MgSO^4$. 28,90 K^2SO^4. 5,99 H^2O.	2,720	Décomposé.
Reichardtite	»	$MgSO^4 + 7H^2O$	48,78 $MgSO^4$. 51,22 H^2O.	1,70	60,32
Schönite	Pikromérite.	$K^2SO^4,MgSO^4 + 6H^2O$	43,18 K^2SO^4. 29,85 $MgSO^4$. 26,97 H^2O.	»	»
Stassfurtite	»	$2Mg^3B^4O^{15},MgCl^2$	89,39 $Mg^3B^4O^{15}$. 10,61 $MgCl^2$.	2,91	Peu soluble.
Sel gemme	»	$NaCl$	100 $NaCl$.	2,91	36,20
Sylvine	Leopoldite, schätzellite, hövelite.	KCl	100 KCl.	2,025	34,5
Tachydrite	»	$CaCl^2,2MgCl^2 + 12H^2O$	21,50 $CaCl^2$. 36,98 $MgCl^2$. 41,52 H^2O.	1,671	160,3

Le syndicat de Leopoldshall-Stassfurt a vendu en 1896 :

147 679	tonnes	de chlorure de potassium à 80 pour 100.
13 888	—	de sulfate de potassium à 90 —
4 622	—	de sulfate de potassium et de magnésium calciné à 48 pour 100.
1 051	—	de sulfate de potassium et de magnésium cristallisé à 40 pour 100.
2 606	—	de sels calcinés pour engrais.
211	—	de kiésérite calcinée et moulue.
24 987	—	de kiésérite en blocs.
802 586	—	de kaïnite et de sylvine.
60 504	—	de carnallite et kiésérite brute.

Traitement de la carnallite. — La carnallite, quand elle n'est pas vendue directement, est employée à la fabrication du chlorure de potassium.

On commence par trier à la main les fragments de sels potassiques pour les séparer de la plus grande partie du sel gemme. Après ce triage préliminaire on obtient une masse ayant la composition moyenne suivante :

Carnallite	55 à	60	pour 100.
Sel marin	20	25	—
Kiésérite	15	20	—
Anhydrite, stassfurtite et fer spéculaire	1	3	—

Les sels sont encore soumis à un triage au jour et l'on met de côté les résidus appelés *kalium-abfallsalz* que l'on vend à part ou qu'on emploie comme remblais : ces résidus ont pour composition :

Carnallite	16,0
Sel marin	75,0
Kiésérite	7,5
Sable et argile	1,0
Anhydrite	0,5

La carnallite à 50-60 pour 100 ne contient que 14 à 18 pour 100 de potassium. On sépare ce sel des autres substances par dissolution et cristallisation. Le traite-

ment repose sur ce fait que la carnallite est notablement plus soluble dans l'eau que la kiésérite et le sel marin, surtout dans une petite quantité d'eau chaude. La dissolution détermine une décomposition de la carnallite ; par refroidissement il cristallise surtout du chlorure de potassium, puis du sel marin, puis un peu de chlorure de magnésium.

La première eau-mère est reprise et évaporée : on précipite ainsi à l'état de combinaison chimique la plus grande partie du sel marin, du sulfate de magnésium et du sulfate de potassium. La liqueur ainsi concentrée et purifiée donne, par refroidissement, du chlorure de potassium, ou de la carnallite artificielle, si le chlorure de magnésium est en grand excès. Dans le premier cas, la dissolution est encore évaporée et fournit, à son tour, de la carnallite, d'où l'on retire par un traitement à l'eau bouillante du chlorure de potassium très pur. Il ne reste dans les dernières eaux-mères que 1 à 2 pour 100 de chlorure de potassium.

On a fait ainsi les séparations suivantes :

1° Les résidus laissés dans les chaudières de dissolution consistant principalement en kiésérite et sel gemme, qui servent à la fabrication des sulfates de sodium, de magnésium et au lavage de la kiésérite, ainsi qu'à l'extraction de l'acide borique.

2° Le chlorure de potassium de premier jet qui est séparé des sels mélangés et vendu comme sel à 80°-85°, ou sert à la fabrication du sulfate de potassium.

3° Les sels séparés dans la concentration des premières eaux-mères, qui sont vendus comme engrais.

4° Le chlorure de potassium, tiré de la carnallite artificielle, qui titre de 90 à 98 pour 100.

5° Les dernières eaux-mères qui servent à la fabrication du chlorure de magnésium et du brome, mais dont on rejette la majeure partie.

On ne retire ainsi, au maximum, que 11,5 parties, soit 66 pour 100 des 16 pour 100 de chlorure de potassium contenus dans la carnallite brute. Il en reste 2 à 3 pour 100 dans les résidus du premier lavage, autant dans les sels déposés pendant la cristallisation, et qui se sont transformés en sulfate de potassium et 1 pour 100 dans les dernières eaux-mères.

On peut donc admettre qu'un atelier bien dirigé travaille 800 kilogrammes de sel brut pour retirer 100 kilogrammes de chlorure de potassium.

Dissolution des sels de potassium. — Le plus souvent les sels, concassés dans des appareils à mâchoires, en fragments de la grosseur du poing, sont jetés dans une chaudière cylindrique (fig. 6) qui a une hauteur de 3 à 4 mètres pour un diamètre de $1^m,5$ à 2 mètres, et dont la capacité est de 30 à 60 mètres cubes. Ces chaudières sont en tôle, protégée par une enveloppe isolante en bois. A 15 ou 20 centimètres du fond, est un faux-fond en tôle, percé de trous de 1 centimètre, distants de 2 à 3 centimètres. Il est divisé en deux pièces mobiles : en dessous pénètre un tuyau perforé qui amène de la vapeur pour le chauffage. Enfin, à la partie la plus basse est un robinet de vidange.



Fig. 6. — Dissolution du chlorure de potassium.

La chaudière est remplie à moitié d'eau ou d'eaux-mères préalablement chauffées ; ce liquide est porté à 100°-110°, puis on y fait tomber de 3 000 à 5 000 kilogrammes de sel brut.

Il ne convient pas, en cours de marche, d'employer de l'eau pure, comme on le faisait au début : on obtient, en effet, un chlorure de potassium à bas titre, ainsi que le montre le tableau suivant dû au Dr Becker (Ueber die Stassfurter Kali-Industrie).

La liqueur provenant de la dissolution avait la composition suivante :

Chlorure de potassium	9,96
— de sodium	2,48
— magnésium	19,67
Sulfate de magnésium	4,26
Eau	63,63

Cette liqueur, abandonnée au refroidissement, donna les dépôts suivants :

TEMPÉRATURES CENTIGRADES		KCl	NaCl	$MgCl^2$	$MgSO^4$	H^2O
		o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
De 108°	à 100°	3,15	92,78	0,51	0,69	3,95
100	90	1,35	94,84	0,78	0,69	2,24
90	80	1,63	95,61	0,83	0,57	2,65
80	70	0,86	96,64	0,58	0,43	2,25
70	60	3,70	92,70	0,46	0,63	2,68
60	50	25,16	70,56	0,12	0,72	3,04
50	40	72,01	23,49	0,32	0,50	3,14
40	30	75,75	19,07	0,87	0,42	3,76
30	20	74,51	21,05	0,80	0,89	2,15
20	10	25,77	8,62	1,42	29,46	34,62
10	0	11,91	7,18	3,34	36,77	40,93

En redissolvant ce dépôt et le faisant plusieurs fois cristalliser, on ne parvenait pas à l'enrichir à plus de 70 pour 100 ; il cristallisait toujours du chlorure de sodium.

On fut dès lors amené à diminuer la solubilité des chlorures étrangers par l'introduction d'un excès de chlorure de magnésium, tandis que la solubilité du chlorure de potassium s'en trouvait augmentée. Le chlorure de magnésium est donc devenu le pivot du traitement moderne.

Toutefois, l'excès de chlorure de magnésium à employer varie avec la richesse que l'on se propose d'obtenir, c'est-à-dire suivant qu'on a pour but de fabriquer du sel de premier jet ou de la carnallite artificielle destinée à un second traitement.

Une solution saturée à chaud de chlorure de magnésium peut dissoudre beaucoup de chlorure de potassium, et précipite celui-ci, presque intégralement, sous forme de carnallite.

Une solution obtenue en traitant, à 110°, 15 parties de sel brut par 100 des dernières eaux-mères, marque 34°,4 B, et dépose du sel double.

Si l'on traite 10 parties de sel brut, par 100 d'eau-mère à 34° B, on obtient 17 parties de sel double, contenant 19,8 pour 100 de chlorure de potassium ; il reste 80 parties de liquide contenant 1,7 pour 100 et 6 parties de résidu contenant 6 pour 100 de chlorure de potassium.

Un mélange de 5 parties de sel brut, de 100 parties d'eaux-mères, à 33°,5 B, donne 10,3 parties de sel double à 21,4 pour 100, 86 parties d'eaux-mères à 1,83 pour 100 et 1,1 partie de résidu retenant 2,6 pour 100 de chlorure de potassium.

Enfin emploie-t-on 40 parties de sel brut, 66,6 d'eaux-mères, et 33,3 d'eau, la dissolution marque 33° B ; on obtient du sel double, avec un peu de chlorure de potassium ; ce mélange titre 28,2 pour 100, 77,4 parties d'eaux-mères à 4,25 pour 100 et 18,8 parties de résidu à 5,1 pour 100 de chlorure de potassium.

Ainsi, veut-on passer par la production de la carnallite artificielle et obtenir des sels riches, on emploiera les eaux-mères finales et un excès de sel brut, pour augmenter la teneur en chlorure de magnésium : la carnallite se dissout dans ce liquide et cristallise presque intégralement par refroidissement, presque pure de chlorure de sodium et de sulfates. En redissolvant cette carnallite artificielle dans peu d'eau chaude et laissant cristalliser, on obtient un chlorure de potassium à très haut titre. En évaporant la liqueur restante, on obtient un nouveau dépôt de carnallite que l'on traite de même.

Cependant la plupart des fabricants travaillent par un procédé différent qu'ils disent plus économique.

On emploie à la dissolution les premières eaux-mères, mélangées au liquide provenant du second lavage du sel brut, aux eaux d'égouttage et à de l'eau. On varie notablement dans l'indication des proportions les plus favorables. On prendra, par exemple, 4 parties de secondes eaux, 2 d'eaux-mères et 1 d'eau pure.

On traite 100 kilogrammes de sel brut par mètre cube de ce mélange. Une fois la dissolution faite à 110°, on supprime l'injection de vapeur, et on laisse le tout en repos pendant une demi-heure à 1 heure pour que le liquide s'éclaircisse; par suite du refroidissement le liquide qui marquait 33°, tombe à 31° B. On fait ensuite couler la dissolution dans un bac rectangulaire où elle s'éclaircit et de là aux cristallisoirs.

Le sel brut, restant dans la chaudière de dissolution est, en grande partie, formé de sel marin et de kiésérite, avec de la stassfurtite, de l'anhydrite, de l'argile et du sable, et un peu de sels de potassium. On l'épuise de nouveau à chaud, pour extraire du chlorure de potassium, en employant la quantité d'eau nécessaire pour couvrir le sel. Cette dissolution clarifiée est mise à part, pour concourir au traitement de nouvelles quantités de sel brut. Elle dépose seulement du chlorure de sodium avec 5 à 10 pour 100 de chlorure de potassium.

Le résidu restant dans la chaudière représente de 30 à 50 pour 100 du sel brut mis en œuvre.

EAUX PROVENANT DE LA 1re DISSOLUTION

	32°-33°B	104°-110°C
	—	—
Chlorure de potassium	11,50	12,07
— de sodium	4,92	2,59
— de magnésium	20,01	21,05
Sulfate de magnésium	2,44	2,45
Eau	61,13	61,84

EAU DE LA 2e ATTAQUE

	31°-32°B	100°C	
	—	—	
Chlorure de potassium.	7,46	6,99	5,64
— de sodium.	11,01	14,88	16,02
— de magnésium.	11,86	7,02	7,30
Sulfate de magnésium.	6,11	6,70	5,13
Eau.	63,36	64,41	65,91

RÉSIDU SÉCHÉ A L'AIR

Chlorure de potassium.	5,08	8,09	6,86
— de sodium.	50,07	43,94	45,80
— de magnésium.	2,59	4,40	3,50
Sulfate de magnésium.	29,65	30,96	29,46
Sulfate de calcium.	8,50	5,85	4,46
Mat. insolubles.			4,05
Eau.	4,11	6,76	5,87

Quelquefois, le résidu est soumis encore à un lavage; il ne retient plus que 2 pour 100 de chlorure de potassium. Il est ensuite enlevé et mis dans des wagonnets : s'il doit être traité pour kiésérite, on le porte, de suite, aux appareils de lavage ; si l'on veut en tirer du sulfate de sodium on doit l'abandonner à l'air plusieurs années.

Cristallisation. — Les liqueurs sont abandonnées deux ou trois jours au refroidissement, dans des bacs rectangulaires en tôle, ayant 2 à 3 mètres de longueur, 1 mètre à 1m,5 de largeur, et 0m,5 à 2 mètres de profondeur.

Les bacs plats laissent le liquide refroidir plus vite, mais donnent de petits cristaux, et plus de dépôts impurs de fond. Or le sels déposés sur les parois contiennent de 60 à 70 pour 100 de chlorure de potassium et ceux de fond 50 à 60 pour 100 seulement.

L'atelier de cristallisation est très aéré pour activer le refroidissement.

Au bout de 2 ou 3 jours, on siphonne la majeure partie du liquide, et on laisse égoutter le restant par une ouver-

ture pratiquée dans le fond et bouchée par un tampon de bois. L'eau-mère est dirigée dans des bassins maçonnés, d'où on la prend, soit pour la concentrer, soit pour l'envoyer à la chaudière de dissolution.

Le sel cristallisé est mis à égoutter, puis transporté aux bacs de clairçage :

PREMIÈRE EAU-MÈRE

	30°5-32°B	16°-31°C	
	—	—	
Chlorure de potassium. . . .	6,42	5,86	4,09
— de sodium.	2,06	2,87	1,74
— de magnésium. . . .	19,98	20,95	20,49
Sulfate de magnésium. . . .	3,10	2,80	2,98
Eau.	68,44	67,52	70,70

CRISTAUX NON LAVÉS

Chlorure de potassium. . . .	57,86	56,13	54,46
— de sodium. . . .	24,75	25,42	20,64
— de magnésium. . . .	5,44	6,34	6,70
Sulfate de magnésium. . . .	1,34	1,48	1,92
Eau.	10,61	10,63	16,28

Ces cristaux ne sont jamais soumis à une nouvelle cristallisation, mais claircés et essorés.

On les jette dans des cuves en tôle ou en bois de 2 mètres de diamètre et de 2 à 3 mètres de hauteur, isolées du sol par des chantiers en bois, et fermés par une bonde ; on les couvre d'une couche de 5 à 10 centimètres d'eau aussi froide que possible, et, quand le sel se tasse, on en rajoute de nouveau. La dissolution d'une partie des sels abaisse la température au voisinage de 0°, ce qui nuit fort peu à la disparition du chlorure de sodium, mais économise beaucoup de chlorure de potassium, car la solubilité de ce sel croît très rapidement quand la température s'élève.

Au bout de 2 à 3 heures, on fait écouler l'eau et on laisse le sel s'égoutter, puis on procède à un second et parfois

à un troisième lavage. Il est probable qu'un lavage méthodique serait plus économique.

Les eaux de lavage ne peuvent servir qu'au traitement du sel brut.

COMPOSITION DU SEL OBTENU SUPPOSÉ DESSÉCHÉ

	NON LAVÉ	LAVÉ UNE FOIS	LAVÉ DEUX FOIS
Chlorure de potassium. .	67,52	75,65	88,31
— de sodium. . .	25,27	22,18	10,92
— de magnésium. .	5,50	1,32	0,04
Sulfate de magnésium. .	1,69	0,84	0,72

COMPOSITION DES EAUX DE LAVAGE

	1er LAVAGE	2e LAVAGE	3e LAVAGE
Chlorure de potassium. .	7,59	8,90	9,54
— de sodium. . .	9,07	13,10	18,10
— de magnésium. .	11,28	5,62	1,56
Sulfate de magnésium. .	1,85	1,10	0,59
Eau.	70,21	71,28	70,21

Concentration des eaux-mères. — La concentration des premières eaux-mères se fait généralement dans de longues chaudières en tôle, à section trapézoïdale, ayant jusqu'à 8 mètres de longueur, 2m,50 de largeur à la partie libre, et 2 mètres de profondeur. Le chauffage se fait tantôt par foyer et carneaux extérieurs, tantôt par foyers intérieurs (fig. 7). Si l'on ne pousse pas le feu trop vivement, il n'y a pas de danger que les dépôts salins adhèrent et fassent brûler la tôle.



Fig. 7. — Chaudières de concentration.

Ces chaudières sont alimentées à mesure que la concentration se produit, jusqu'à ce que les liqueurs marquent 35°,5 B en été, 35° B en hiver.

Pendant la concentration, une partie de chlorure de sodium et du sulfate de magnésium se précipitent.

La liqueur est ensuite siphonnée et envoyée à des cristallisoirs semblables à ceux qui ont été décrits ; elle passe d'abord par un bac de dépôt pour s'éclaircir. Le dépôt contient environ 13 pour 100 de sulfate de potassium produit par réaction.

La chaudière vidée est nettoyée de ses incrustations à la pince. Les dépôts sont calcinés et vendus comme engrais.

Critallisation de la carnallite artificielle. — La solution concentrée reste environ 3 jours dans les cristallisoirs ; comme elle est très chargée de chlorure de magnésium, elle ne laisse pas cristalliser du chlorure de potassium, mais de la carnallite. On obtient ainsi une seconde eau-mère, et un sel que l'on met à égoutter pour le dissoudre ensuite.

La carnallite artificielle ainsi obtenue a pour composition moyenne :

Chlorure de potassium. .	19,13	20,15	15,78	carnallite.
— de magnésium. .	24,66	25,97	20,29	
Eau.	27,70	29,17	21,84	
Chlorure de sodium. . .	6,34	12,32	9,34	
— de magnésium. .	4,14	1,38	7,88	
Sulfate de magnésium. .	1,47	3,11	2,99	
Eau.	16,56	7,88	20,88	
Carnallite pour 100. . .	71,49	75,29	58,91	

Il ne reste, dans l'eau-mère que 0,5 à 2 pour 100 de chlorure de potassium. Cette dernière eau-mère, avant d'être éliminée, passe dans des bassins de dépôt où elle abandonne encore des sels riches en carnallite.

La carnallite artificielle, ainsi obtenue, est décomposée par dissolution incomplète et fournit un chlorure de potassium à haut titre.

On emploie pour la dissolution 3 parties d'eau, 1 partie d'eaux-mères ; on traite 1 000 kilogrammes par 20 mètres cubes de ce liquide bouillant.

moins basse; on fait écouler les eaux-mères et on entasse le produit finement cristallisé sur des égouttoirs où on le laisse quelques heures. L'eau-mère est rejetée.

La présence d'un excès de chlorure de magnésium est défavorable. Un excès de chlorure de sodium facilite, au contraire, l'opération.

La solution employée a pour composition :

Sulfate de magnésium	7,94	8,51
Chlorure de sodium	18,15	21,35
— de magnésium	2,01	3,01
Insoluble	0,21	»
Eau	71,69	67,13

L'eau-mère ne marque plus, après cristallisation que 26° B à 15° C : elle est constituée par :

Sulfate de magnésium	4,53	4,88	5,91
Chlorure de sodium	15,71	11,99	12,87
— de magnésium	6,23	10,34	8,67
Eau	73,53	72,79	72,55

Le sel brut obtenu a pour composition :

Sulfate de sodium	39,87	40,88	41,90
Chlorure de sodium	3,10	3,87	1,41
— de potassium	»	»	1,70
— de magnésium	1,41	0,81	1,76
Sulfate de potassium	0,45	0,21	0,44
Insoluble	0,32	0,26	0,50
Eau	54,85	53,97	52,29

Le sel brut est purifié par dissolution et cristallisation. Cette opération de raffinage peut naturellement se faire toute l'année ; mais elle donne un meilleur rendement l'hiver. On emploiepour la dissolution trois parties d'eaux-mères et une partie d'eau.

La dissolution se fait dans un liquide à la température de 60°. On emploie 100 mètres cubes du mélange pour 3 400 à 3 700 kilogrammes de sel brut. La solution marque

29 à 32° B et a une température de 50° ; on doit la laisser, pendant la clarification, tomber au-dessous de 35°, pour ne pas faire fendre les cristallisoirs.

Les cristallisoirs sont en bois et consistent en cuves de 2 à 3 mètres de diamètre, ayant une profondeur de 1m,50. On facilite la cristallisation en suspendant dans le liquide des tringles de bois écartées de 1 décimètre.

La cristallisation dure de 10 à 20 jours suivant la saison. Alors on fait écouler l'eau-mère qui servira à dissoudre du sel brut. Le sel est détaché avec précaution, lavé dans des paniers, et séché à la température de 25° à 30°.

On retire en hiver 80 à 90 parties de sel raffiné de 100 de sel brut, en été le rendement est plus faible. Le sel raffiné est presque pur : il ne contient, en moyenne, que 0,5 à 1 pour 100 de chlorure.

Ce sel est employé en pharmacie et aussi pour la production du froid.

Pour la verrerie, il faut du sel anhydre : on l'obtient comme nous l'avons déjà vu à propos de l'industrie des marais salants.

Chlorure de magnésium. — La dernière eau-mère de la fabrication du chlorure de potassium, qui, outre quelques sels étrangers, contient 27 à 30 pour 100 de chlorure de magnésium et 67 à 69 pour 100 d'eau, sert de matière première pour la fabrication du chlorure de magnésium. L'industrie des sels de potassium pourrait fournir au moins 150 000 tonnes de chlorure de magnésium.

Le chlorure de magnésium est livré à l'état cristallisé où à l'état fondu.

On commence par concentrer les eaux-mères dans des chaudières jusqu'à 40° B, puis on les envoie aux cristallisoirs qui sont en fer ou en pierre. Les premiers ne sont pas à conseiller, parce que la dissolution attaque le fer.

Il reste dans la chaudière un sel formé d'un mélange de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium et de magnésium. Il faut l'enlever pendant qu'il est encore à demi fluide, sinon il se prend en masse et est difficile à extraire.

On trouve dans les cristallisoirs le chlorure hydraté $MgCl^2 + 6H^2O$. Il est peu employé sous cette forme. Souvent on se contente de concentrer jusqu'à 43°-45° B, de laisser le liquide se clarifier et de le verser dans des tonneaux de bois où il se prend en une masse cireuse.

Enfin, le sel est parfois déshydraté partiellement en le portant à l'état de fusion dans une chaudière et l'y maintenant plus ou moins longtemps. On obtient ainsi un sel ayant pour composition :

Chlorure de magnésium	47,04
— de sodium	3,57
— de potassium	0,75
Sulfate de magnésium	0,40
Eau	48,24

C'est en définitive du chlorure sexhydraté solide.

On ne peut, par évaporation directe, obtenir du chlorure de magnésium anhydre, parce que le sel perd de l'acide chlorhydrique quand il est chauffé une fois très concentré ; mais Schlœsing a montré qu'on peut éviter cet inconvénient en faisant l'évaporation dans un four où un ventilateur renvoie constamment les vapeurs chlorhydriques produites. Pour cela les vapeurs provenant de la concentration sont partiellement condensées et donnent de petites eaux faibles et des vapeurs riches en acide chlorhydrique qui, renvoyées dans le four, y créent une tension gazeuse faisant équilibre à la tension de dissociation du chlorure de magnésium et limite la décomposition. On peut obtenir du chlorure de magnésium anhydre propre à la fabrication du chlore. Ce chlorure de magné-

En faisant en effet réagir la kiésérite et le chlorure de potassium dans l'eau chaude, on constate la réaction suivante :

$$2KCl + 2MgSO^4 + 6H^2O = (K^2SO^4, MgSO^4 + 6H^2O) + MgCl^2$$

Le sel double obtenu est vendu ou décomposé pour former du sulfate de potassium. Il serait trop coûteux de chercher à décomposer par la chaleur le sulfate de magnésium.

On peut décomposer partiellement le sel double en le traitant par une faible quantité d'eau chaude et faisant cristalliser. La moitié du sulfate de potassium se sépare, tandis qu'il reste en dissolution un autre sel double K^2SO^4, $2MgSO^4$.

Ce sel est décomposé par 4 molécules de chlorure de potassium :

$$K^2SO^4, 2MgSO^4 + 4KCl = 3K^2SO^4 + 3MgCl^2.$$

Si l'on emploie 6 molécules de chlorure de potassium, il se forme du sulfate de potassium et de la carnallite.

Toutefois, jusqu'ici, le sulfate de potassium, obtenu par double décomposition, ne peut soutenir la concurrence du sel obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de potassium.

Acide borique. — La stassfurtite sert de base à la fabrication de l'acide borique à Stassfurt. Le premier procédé est dû à Korndorff.

Nous avons vu que les plus gros fragments de stassfurtite sont triés à la main avant le traitement de la carnallite. On en retrouve encore beaucoup dans les résidus de la production de la kiésérite et du sulfate de sodium. On la sépare par lévigation et dépôt des autres matériaux plus légers.

Korndorff traitait ensuite la stassfurtite par l'acide chlorhydrique. On a maintenant abandonné cette méthode

qui ne pouvait faire concurrence à la fabrication italienne.

Krause a publié quelques recherches sur le traitement de la stassfurtite.

Celle-ci est grossièrement moulue et on en verse 105 kilogrammes dans une chaudière de plomb disposée sur un carneau recouvert par des dalles réfractaires. On recouvre exactement la masse d'eau et on chauffe pendant une ou deux heures, après quoi on laisse écouler la solution saline qui ne contient que peu de borate. On clairce avec une petite quantité d'eau, puis on ferme la bonde et on ajoute 300 litres d'eau et 150 kilogrammes d'acide chlorhydrique (D = 1,16), puis on agite et on chauffe, en prenant soin de ne pas dépasser 150°. On favorise la dissolution par un fréquent brassage, puis on abat le feu, on laisse le liquide s'éclaircir quelque temps, et l'on fait couler le liquide dans des cristallisoirs en pierres.

Presque tout l'acide borique est déposé, la liqueur marque 15° à 20° C. On vide alors les cristallisoirs, l'on presse les cristaux entre des toiles, et on les arrose avec un peu d'eau.

Les liqueurs mères sont réunies et concentrées tant qu'il se dépose de l'acide borique.

CHAPITRE III

POTASSE DES MATIÈRES VÉGÉTALES. — POTASSE DU SUINT

Généralités. — Jusqu'à la découverte de Nicolas Leblanc qui nous a appris à extraire du sel marin l'alcali dont il contient le métal, la potasse et ses sels jouaient un rôle beaucoup plus considérable que les composés correspondants du sodium. C'était eux qui étaient employés pour la fabrication du verre, des savons, etc ; c'est-à-peine si l'on connaissait d'autres composés alcalins pour les industries de la teinture et de la blanchisserie. La soude, relativement rare, était d'un usage restreint.

Mais, quand on fut arrivé à retirer du sel marin la soude dans des conditions très économiques, on reconnut qu'on pouvait substituer la soude à la potasse dans presque toutes les applications industrielles. Peu à peu la potasse fut reléguée au second plan, elle disparut de la composition des verriers, sauf pour la fabrication des *flint-glass* : dans la teinturerie et le blanchiment, elle disparut devant la soude; dans la savonnerie, l'emploi de la soude aboutit à la création d'une énorme industrie et celui de la potasse devint cantonné dans la fabrication, de plus en plus restreinte, du savon mou.

L'industrie des produits potassiques aurait donc à peu près disparu, limitée à la production du chromate, du chlorate, des prussiates, etc, si, dans la seconde moitié du XIXe siècle, elle n'avait trouvé, dans l'agriculture, un

deux genres de sels à lessive qui, d'après leur origine, étaient distingués par les dénominations de sel végétal et de sel minéral, et qui correspondaient, à peu près, à ce que nous appelons la potasse et la soude.

Constitution des cendres végétales. — La charpente des végétaux tire, on le sait, son origine de l'atmosphère et du sol. L'atmosphère fournit, sous forme directe ou indirecte, l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et l'azote, c'est-à-dire les éléments des matières organiques, tandis que le sol leur cède les constituants des matières minérales.

Incinérons un tissu végétal, les matériaux organiques, qu'il contient, se décomposent et se transforment finalement en azote, eau, anhydride carbonique : les matières minérales se combinent en partie avec ces produits pour former les *cendres*. Ces cendres constituent une poudre plus ou moins grise ou rougeâtre ; traitons-les par l'eau chaude, filtrons et évaporons à sec la lessive, nous obtenons une matière saline blanche ou légèrement grisâtre.

Cette masse, reprise par l'eau, a une réaction franchement alcaline ; il est aisé de reconnaître que cette réaction est en grande partie due à un carbonate soluble, donc à un carbonate alcalin : c'est d'ailleurs du carbonate de potassium, puisque le sel précipite le chlorure platinique et l'acide perchlorique.

On trouve encore dans la partie soluble de l'acide sulfurique, du chlore, de la silice et de l'acide phosphorique.

L'analyse quantitative décèle dans notre matière saline de 80 à 85 pour 100 de carbonate de potassium, 10 à 12 pour 100 de sulfate, 5 à 6 pour 100 de chlorure et une proportion faible de silicate et de phosphate. Dans beaucoup de cas, c'est à grand'peine que nous pourrons y déceler la présence de la soude.

Mais cette potasse n'existait pas dans le végétal à l'état

où nous la trouvons dans les cendres : les tissus végétaux sont, en effet, à réaction acide : l'analyse des cendres montre simplement que la majeure partie des sels de potassium, contenus dans le végétal, sont des sels à acides organiques : oxalates, malates, tartrates, citrates, etc., que la combustion a transformés en carbonates.

Il faut toutefois remarquer que les végétaux terrestres seuls nous fournissent le carbonate de potassium ; les cendres de végétaux marins ne contiennent guère que des sels neutres de ce métal : leur alcalinité est due principalement au carbonate de sodium.

Les cendres ne représentent qu'une faible partie (1 à 3 pour 100 en général) du poids des plantes sèches ; toutefois, chez certaines espèces, le taux peut s'élever à 8 pour 100 et même dépasser 12 pour 100.

Les substances basiques contenues dans les cendres sont la potasse, la soude, la magnésie, la chaux, les oxydes de fer, de manganèse, parfois le zinc : à ces corps sont combinés l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, le chlore, la silice.

Proportions des cendres dans les différentes parties des végétaux. — La quantité de cendres fournies par un végétal d'une espèce donnée dépend de cette espèce, du terrain sur lequel il s'est développé et des conditions atmosphériques qui ont présidé à son développement.

Cette quantité de cendres varie d'ailleurs, pour un même végétal, avec la partie incinérée. D'une façon générale, les parties où l'activité vitale est la plus grande sont les plus riches en matières organiques : ainsi, dans les arbres, l'écorce produit plus de cendres que les feuilles, celles-ci plus que les branches, les branches plus que le tronc.

De même les végétaux herbacés donnent plus de cendres que les espèces ligneuses.

Le tableau suivant fait connaître le taux des cendres fournies par différents végétaux herbacés ;

NOMS DES PLANTES	CENDRES	AUTEURS
	POUR 100	
Chara fœtida	54,6 à 68,4	Schultz Flecth.
Fucus nodosus.	16,2 à 18,4	Gœdechens.
Equisetum arvense.	19,0	Witting.
Alopecurus pratensis.	7,8	
Bromus erectus.	5,2	
— mollis.	5,8	Way et Ogstone.
Holcus lanatus.	6,4	
Phleum pratense.	5,3	
Poa annua.	2,8	
Carex acuta.	3,7	
Eryophorum vaginatum.	2,8	Witting.
Juncus communis.	3,7	
Arenaria media.	27,9	Harms.
Asparagus officinalis.	6,0 à 6,7	Herapath.
Agrostemma githago.	13,2	Rühling.
Anthemis arvensis.	9,7	
Achillea millefolium.	13,5	Way et Ogstone.
Centaurea cyanus.	7,3	Rühling.
Cychorium intybus	15,7	Richardson.
Chrysanthemum segetum.	8,5	Bangert.
Leontodum taraxacum	8,9	Graham.
Brassica campestris.	7,3	Herapath.
— napus.	4,4	Bär.
— oleifera.	12,2	Ritter et Knop.
Calunna vulgaris.	6,3	Röthe.
Mercurialis perennis.	13,1	Rietler.
Ajuga reptans.	9,4 à 10,4	Röthe.
Medicago sativa.	10,1	
Pisum sativum.	8,0	Way et Ogstone.
Trifolium pratense.	8,1 à 8,8	
Linum usitatissimum.	2,3 à 4,1	Mayer et Brazier.
Chelidonium majus.	6,8	Rühling.
Plantago lanceolata	8,7	Way et Ogstone.
Primula farinosa	8,6	Wittstein.
Gallum mollugo.	7,4	Vielguth.
Atropa belladona.	12,5	Souchay.

NOMS DES PLANTES	TRONC	ÉCORCE	RACINES	FEUILLES
Prunus avium.	1.3	10,4	»	»
— mahaleb.	1.6	11,2	»	»
Betula alba.	0.3	1,3	»	»
Œsculus hippocastanum.	0.2	2,8	»	»
Juglans regia.	3,3	6,6	»	»
Citrus aurantium.	3,0	6,4	»	13,7
Beta vulgaris.	2,7	»	7,1	17,9
Cynara scolymus.	4,4	»	11,2	28,3
Cichorium intybus.	»	»	3,6	15,7

L'époque même de l'année influe nettement sur la proportion des cendres, ainsi que le montrent les analyses suivantes de Staffel :

	PRINTEMPS	AUTOMNE
	—	—
Æsculus hippocastanum, tronc.	10,9	3,3
— écorce.	8,7	6,6
Juglans regia, tronc.	10,0	3,0
— écorce.	8,7	6,4

Composition chimique des cendres. — La composition chimique des cendres végétales varie notablement avec l'espèce botanique, mais aussi avec la nature du terrain et avec les parties que l'on considère. Ainsi les cendres des pois contiennent 24 à 38 pour 100 d'anhydride phosphorique, tandis que celles des tiges et des feuilles n'en renferment que 4,5 à 5,3 pour 100. Chez les céréales, on trouve dans les cendres des grains 50 à 60 pour 100 d'anhydride phosphorique, contre 2 pour 100 de silice, et, dans les cendres de la paille, 2 à 8 pour 100 du premier corps contre 60 à 70 pour 100 du second.

Les éléments minéraux des cendres sont rarement remplacés par d'autres de fonction chimique analogue. Ainsi

ANALYSES DE BERTHIER	PARTIES SOLUBLES DANS L'EAU							PARTIES INSOLUBLES DANS L'EAU							
	CO^2	SO^3	HCl	SiO^2	K^2O	Na^2O	TOTAL	CO^2	PO^5	SiO^2	CaO^5	MgO	Fe^2O^3	MnO	TOTAL
Bois de charme	»	»	»	»	»	»	19,22	26,92	8,11	4,05	31,31	6,33	1,30	2,76	80,78
Charbon de charme	4,43	1,50	0,83	0,18	9,12	2,14	18,00	24,43	7,22	3,20	35,75	5,70	0,08	5,70	82,08
— de bêtre	3,65	1,19	0,85	0,16	10,45		16,30	27,53	4,77	4,85	35,66	5,86	1,25	3,77	83,70
Bois de chêne	2,88	0,97	0,01	0,02	8,11		12,00	34,99	0,71	3,36	48,41	0,53	»	»	88,00
Charbon de chêne	4,39	0,90	0,02	0,15	9,43		15,50	26,91	6,27	1,52	39,95	7,15	0,09	2,60	84,49
Écorce de chêne	1,45	0,37	0,04	0,05	4,33		6,25	37,32	»	1,03	47,78	0,75	»	6,98	93,86
Bois de tilleul	2,96	0,81	0,19	0,17	6,55		10,80	35,75	2,51	1,80	46,50	1,97	0,09	0,54	89,20
— de bouleau	2,72	0,37	0,03	0,16	12,72		16,00	26,04	3,61	4,62	43,85	2,52	0,42	2,94	84,00
— d'aulne	»	1,24	0,06	»	»		18,80	[illegible]	6,35	4,06	40,76	2,03	2,92	»	81,20
— de sapin	7,66	0,80	0,08	0,26	16,80		25,[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,07	20[illegible]	[illegible]	10,53	4,48	74,30
Charbon de sapin	7,34	3,75	»	1,09	15,32	22,55	50[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11,15	2,75	50,00
Bois de pin	2,89	1,67	0,92	0,18	4,41	3,53	1[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,09	0,36	86,40
— de mûrier	5,82	2,09	1,01	»	13,16	2,91	2[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,38	0,98	75,00
— de noyer	3,11	0,78	0,08	0,08	11,27		1[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,50	»	84,60
Sureau	7,71	2,06	0,13	0,06	21,54		3[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,08	1,26	68,50
Paille de blé	traces	0,20	1,31	3,53	5,05		10[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,42	0,25	89,90
Tiges de pommes de terre	0,26	0,97	0,50	»	2,47		4,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	»	»	95,80
Fougères	4,35	1,62	3,19	»	19,84		29,00	17,96	5,68	15,48	30,39	0,50	0,50	0,50	71,00

ANALYSES DE HIRTWIG	PARTIES SOLUBLES DANS L'EAU						PARTIES INSOLUBLES DANS L'EAU								
	K^2CO^3	Na^2CO^3	NaCl	K^2SO^4	$KSiO^3$	TOTAL	$CaCO^3$	MgO	$Ca^3(PO^4)^2$	$Mg^3(PO^4)^2$	$Fe^2(PO^4)^2$	Al^2O^3	MnO^2	SiO^2	TOTAL
Bois de hêtre	11,72	12,56	traces	3,49	»	27,77	49,54	7,74	3,22	2,92	0,74	1,61	1,59	4,87	72,23
Aiguilles de sapin	10,72			1,95	3,90	16,57	63,22	1,86	6,35		0,88	0,71	»	10,31	83,32
Tiges de fèves	13,32	16,06	0,28	3,24	»	32,90	39,50	1,92	6,43	6,66	3,49		»	7,97	65,97
— de pois	4,16	8,27	4,63	10,75	»	27,81	47,80	4,05	5,15	4,37	0,90	1,20	»	8,71	72,18
— de pommes de terre	»	»	»	»	»	6,97	48,68	3,75	6,73		1,31	2,75	»	29,81	93,08

à l'acidité de leurs sucs. La végétation est donc un moyen puissant pour extraire la potasse des roches. Mais, comme cette base est indispensable à la fertilité du sol, c'est aller à l'encontre de la loi de restitution de l'exporter.

Aussi la préparation du carbonate de potassium se trouve, chaque année, reléguée plus loin des centres de population agricole. Évidemment, partout ailleurs, ce serait une grave erreur que de pousser au développement de végétaux riches en potasse pour les incinérer.

Les bois n'ont pas, au même degré que les végétaux herbacés, l'inconvénient d'épuiser le sol ; vu la lenteur de leur croissance, ils peuvent n'enlever qu'une quantité de potasse équivalente à celle que fournissent progressivement les roches. On conçoit donc que, dans les pays à population clairsemée, manquant de voies de communication, on puisse brûler les arbres ou du moins les parties de peu de valeur pour retirer l'alcali des cendres.

En Galicie et dans certaines parties de la Russie, les foyers sont alimentés avec de la paille, dont on traite les cendres. Dans les forêts de la Hongrie, de la Transylvanie, de la Bukowine, de la Galicie, on incinère les arbres, de même en Pologne, en Russie, dans quelques parties de la Suède et de la Norwège.

Aux États-Unis, on a longtemps défriché par le feu, et fourni des quantités très importantes de potasse. Le centre de production a été longtemps la Nouvelle-Angleterre. A mesure que les forêts ont disparu dans les états de l'Est, cette industrie se porta d'abord en Pensylvanie, puis dans l'Ohio, le Kentucky, l'Indiana et les autres états du Nord: actuellement on n'exploite plus la potasse que dans certaines parties du Michigan et surtout au Canada. L'exportation sur l'Europe est maintenant presque nulle. L'influence désastreuse du déboisement sur la climatologie est devenue si nette dans cette région que des sociétés de reboisement se sont constituées. Naturellement l'effort

s'est surtout porté vers la production d'arbres fruitiers

En Russie, on trouve une région de fabrication de la potasse d'herbes dans les gouvernements de Perm, d'Orenbourg, de Saratov, tandis que la potasse de bois se fait surtout dans celui de Kasan, où l'on utilise ainsi les déchets de l'abatage des arbres.

Les cendres végétales se traitent de diverses façons : tantôt on les épuise simplement par l'eau, et l'on utilise directement la lessive, ainsi que cela se pratique dans nos campagnes pour nettoyer le linge. Tantôt, on chauffe suffisamment les cendres pour les fritter et les agglomérer. Parfois on en lessive une partie qui sert à agglomérer le restant. Mais le plus souvent, quand l'importance de la production est suffisante, on épuise le résidu par l'eau et on évapore à sec la dissolution obtenue.

Cendres fondues d'Autriche. — En Autriche, on brûlait autrefois les arbres sur place. A cause des fréquents incendies de forêts qu'entraînait cette pratique barbare, l'ancienne méthode est interdite aujourd'hui et remplacée par un procédé très original qui diminue de beaucoup les dangers. Ce procédé est basé sur ce que du bois, attaqué par la pourriture sèche, brûle sans flammes, comme de l'amadou, et qu'il est presque impossible d'éteindre le feu.

Les arbres ne sont donc abattus que quand ils sont franchement entrés en pourriture sèche : alors on y pratique, de deux mètres en deux mètres environ, de larges cavités ayant une profondeur de $0^m,25$ environ, où l'on dépose du menu bois et des copeaux allumés. Bientôt le bois du tronc entre en combustion et, peu à peu, le feu y couve, étend régulièrement son action et réduit l'intérieur en cendres, tandis que l'écorce, qui ne brûle pas, constitue une gaine protectrice. Bientôt les divers foyers se rejoignent et l'on se trouve finalement en présence

d'un long tube dont l'intérieur seul est en feu. La combustion dure, suivant l'état de santé de l'arbre, huit jours, quinze jours, un mois même. Il ne reste qu'à enlever soigneusement les cendres.

Si l'on ne fait pas sur place le lessivage des cendres, on les fritte pour pouvoir les transporter plus facilement. Dans ce but, on les entasse dans le tronc d'un sapin creusé qu'on dispose suivant une légère inclinaison, et qu'on allume par le bas, ce tronc sert donc de chaudière et de combustible. La combustion est en outre alimentée avec des écorces et, quand le bois est brûlé, les cendres sont transformées en une masse frittée (*aschengrieben*).

Cendres de Suède. — En Suède et en Norwège, on vend, sous le nom d'*ocras*, une cendre agglomérée. On emploie des arbres morts, sans valeur pour la charpente. Ces arbres débités en bûches, sont brûlés lentement dans des fosses bien abritées contre le vent. Les cendres, criblées pour en éliminer les pierres, les fragments non brûlés et les charbons, sont emmagasinées jusqu'à ce qu'on en ait une provision suffisante. Alors on les arrose d'eau et on les brasse pour en faire une sorte de mortier épais, et on étend une couche de celui-ci sur un premier lit de bûches de pin établie au fond d'une fosse. Sur cette première couche, on établit un second lit de bûches, disposées perpendiculairement aux premières. On les recouvre d'une seconde couche de cendres mouillées et ainsi de suite, jusqu'à ce que le bûcher ait atteint une hauteur de plusieurs mètres. Alors on met le feu, et bientôt les cendres entrent en fusion et tombent au fond de la fosse. Lorsque la masse entière est arrivée à une température élevée, on enlève le combustible non brûlé et l'on brasse la matière pâteuse avec de longs ringards. On l'amène ainsi à s'agglomérer et à former des pains solides, scoriacés, d'une couleur bleuâtre ou gris-foncé qu'on brise après refroidissement pour les emballer.

Cendres bleues de Pologne. — Pour préparer ces cendres, on pratique dans un terrain argileux bien sec, une fosse dont on garnit le fond de pierres plates ; ces fosses carrées ont de $1^m,58$ à $1^m,80$ de côté et 1 mètre de profondeur.

On étend sur le fond une couche de cendres de bois de $0^m,20$ d'épaisseur, sur laquelle on établit un grillage en barres de fer. Ce grillage supporte une couche épaisse de bûches, à laquelle on met le feu par le bas. Dès que la flamme commence à se montrer à la partie supérieure, on modère la combustion en arrosant le bois avec une lessive de cendres. On ajoute successivement du bois neuf et de la lessive jusqu'à ce que la fosse soit complètement pleine. On enlève, avec des crochets, les charbons qui flottent à la surface, et on laisse refroidir la masse qui forme finalement un bloc. On divise ce bloc pour le mettre en tonneaux.

Les morceaux de choix forment une qualité connue sous le nom de *bleu couronne*.

Une fosse des dimensions indiquées consomme, par opération, 40 stères de bois et la lessive provenant des cendres de 11 stères : elle fournit environ 1 200 kilogrammes de cendres bleues.

On rencontre une variante de ce procédé, où le bois réduit en copeaux minces est immergé dans une lessive concentrée, puis brûlé : les cendres sont ensuite calcinées.

Cendres d'herbes de Russie. — Pour faire la potasse d'herbes, en Russie, on coupe, vers la fin de juillet, dans les steppes, les plantes herbacées que l'on destine à la combustion. Ce sont des tiges d'hélianthus, dont on a récolté les graines oléagineuses, des tiges de sarrazin, enfin des herbes sauvages, des orties etc. Tantôt on brûle ces végétaux en tas, comme on fait dans les campagnes, quand on détruit les mauvaises herbes, tantôt on les incinère dans des fosses. On conduit la combustion très len-

tement, en recouvrant de nouvelles herbes les parties où la flamme se montre et il reste une cendre frittée que l'on agglomère avec des ringards quand elle est encore très chaude.

Cendres de bois de Russie. — On n'emploie, pour cette fabrication, que des copeaux, des flaches, des menues branches, bref les débris provenant de l'abatage et de l'équarrissage des arbres. Pour rendre la combustion plus lente et moins dangereuse, on abandonne ces débris à l'action de l'air humide pendant un an ou deux, ce qui les transforme en bois pourri ou passé. La combustion a lieu en tas ou en fosses.

Cendres de lies. — La levure, recueillie après la fermentation du vin, forme une masse molle qu'on peut soumettre à la pression dans des sacs ou dans un filtre-presse.

Les tourteaux obtenus sont séchés au soleil jusqu'à ce qu'ils soient devenus durs et cassante. On les brûle alors sur une aire en plâtre, bordée de murs en briques sans mortier, dont on augmente progressivement la hauteur à mesure que le tas de cendres s'épaissit. On commence par allumer un fagot couvert de levure, placé au centre de l'aire, puis on alimente avec des tourteaux de lie de façon à obtenir une combustion lente et complète, sans trop élever la température afin d'éviter les entraînements de cendres et la volatilisation de l'alcali. Cent kilogrammes d'une levure sèche donnent, en moyenne 17 kilogrammes d'une cendre très riche en potasse.

Nouvelles méthodes. — On tend aujourd'hui à abandonner les anciennes méthodes partout où l'importance de la production des cendres permet l'établissement, sur place, d'ateliers de lessivage et de concentration. On évite ainsi de grever les sels alcalins des faux frais dûs au transport de matières inertes, et de perdre, pendant la calcination, une partie des alcalis par la volatilisation.

Lorsque l'atelier de lessivage achète des cendres fabriquées au dehors, il convient de s'assurer si elles ne contiennent pas accidentellement, ou par suite d'un mélange frauduleux, de la terre, du sable, de la cendre de houille ou de tourbe. Ces derniers combustibles donnent, en effet, une cendre qui ne contient pas d'alcali, mais souvent une quantité notable de sulfate de calcium, corps qui, en présence du carbonate de potassium, donne du carbonate de calcium et du sulfate de potassium : une partie de cendres de tourbe peut faire perdre toute valeur à trois parties de cendres de bois.

On commencera par tamiser les cendres pour les débarrasser du charbon et des cailloux, puis on les emmagasinera à l'abri de l'humidité.

Le plus souvent, on fixe la valeur d'un lot de cendres, d'une façon empirique, d'après sa saveur, sa couleur, son poids. Parfois on se base sur le résultat d'un lessivage exécuté sur de petites quantités. Il serait plus logique de se baser sur un essai alcalimétrique.

Lessivage. — Dans les ateliers bien montés, on procède au lessivage dans des cuviers en bois, de forme tronconique, ayant 1 mètre de hauteur, sur $0^m,50$ de diamètre. Ces cuves sont souvent montées sur un axe métallique horizontal ; on n'a qu'à les retourner pour les vider (fig. 10).

A $0^m,20$ du fond est fixé un encadrement en bois formant faux fond percé de trous, sur lequel on étale un lit de paille, constituant la surface filtrante. Sur ce lit, on tasse assez fortement les cendres que l'on prend souvent la précaution d'humecter, ce qui rend la charge plus régulière et facilite le lessivage, parce qu'il reste moins d'air emprisonné dans la masse.

Le liquide destiné au lavage tombe sur un bouchon de paille qui l'empêche de se frayer un passage direct à travers la cendre.

Cinq ou six cuviers forment une batterie de lavage méthodique. Ils sont disposés soit en ligne, soit circulairement le long d'une rigole destinée à l'écoulement des liquides.

Suivant le rang du cuvier dans la batterie, on y fait couler soit de l'eau pure, soit une lessive faible provenant de la cuve précédente, jusqu'à ce qu'elle forme au-dessus du niveau des cendres une couche de $0^m,04$ à 0^m05 d'épaisseur, puis on abandonne le tout au repos pendant 4 heures.



FIG. 10. — Lessivage des cendres.

Au bout de ce temps, on soutire le liquide par un robinet placé près du fond, et l'on procède à un nouveau lavage, jusqu'à ce que l'eau pure soit employée. On tombe ainsi sur le cas étudié, tome I, à propos du lavage méthodique des matériaux salpêtrés.

Les cendres étant épuisées, on retourne la cuve et, à l'aide d'une pelle courbe, on fait tomber la matière dans un wagonnet. Le résidu est assez recherché en agriculture, surtout comme amendement pour les terres froides et compactes.

Les eaux fortes tirées de la dernière cuve marquent de 12° à 15° B. Avec de bonnes cendres de bois, on peut tirer de 100 parties 12 à 14 parties de sels solubles.

La liqueur obtenue est une dissolution de sels alcalins,

dont la base est principalement la potasse, la soude n'y figure, en général, qu'en petite proportion. Les acides, combinés à ces bases, sont, par ordre d'importance, l'acide carbonique, l'acide sulfurique, puis, en quantités très faibles, la silice et le chlore. On trouve aussi, dans la lessive, une assez grande quantité de matières organiques, qui proviennent des charbons incomplétement brûlés mélangés aux cendres, de la terre des parois des fosses, du bois des cuviers etc.; ces matières improprement désignées sous le nom d'ulmine ou d'acide ulmique, communiquent aux lessives concentrées une coloration brune. Enfin les lessives contiennent, en suspension, des matières insolubles très fines et principalement des oxydes de fer et de manganèse.

Évaporation des lessives. — Soumises à l'évaporation, les lessives prennent une coloration brune de plus en plus foncée, puis elles passent à l'état sirupeux et laissent déposer des sels solides. Les premiers sels qui cristallisent sont les sulfates et les chlorures, puis les silicates et les carbonates.

Ces différents sels forment des croûtes très dures et très adhérentes qu'il faut enlever au marteau et au burin. La face intérieure de ces croûtes, où se déposent principalement les matières organiques, est d'un brun foncé, tandis que la face extérieure, qui, par son contact avec le métal de la chaudière, s'est trouvée surchauffée présente des zones blanchâtres.

Mais, si, au moment où la matière devient pâteuse et commence à se solidifier, on a soin de l'agiter constamment, en modérant le feu, on obtient un salin non adhérent dont la teinte est d'un brun uniforme et qui renferme une plus grande proportion d'eau que le produit précédent.

Au lieu de faire ainsi l'évaporation, on recourt souvent à un procédé méthodique. La lessive est échauffée (fig. 11)

dans une chaudière préparante, placée au point le plus élevé et souvent chauffée par un foyer spécial ; de là elle passe dans une chaudière plate, chauffée par les chaleurs perdues du four de desssiccation, où l'on remplace le liquide à mesure que l'eau s'évapore, et où on l'agite constamment quand la précipitation s'annonce : à ce moment

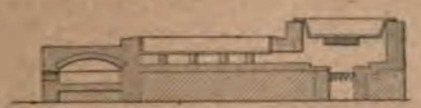


Fig. 11. — Concentration du salin.

on fait passer le liquide sirupeux dans le four de dessiccation, à réverbère, qui se trouve légèrement en contrebas ; le reste de l'eau achève de s'évaporer sur la sole, on brasse activement le dépôt et l'on obtient finalement un salin ne contenant plus que 6 à 12 pour 100 d'eau, suivant la conduite du travail.

Ce salin est alors extrait avec des ringards et tombe dans une cave. Il est impropre à la vente à cause de sa couleur foncée, et est, de plus, très hygrométrique. Aussi, se trouve-t-on généralement obligé de le soumettre à une calcination au contact de l'air.

Calcination du salin. — La calcination s'opère dans un four à réverbère, à sole creuse en briques réfractaires posées sur champ ou en pointe, dont la voûte est assez élevée de façon à ne pas trop surchauffer la masse. Le chauffage est fourni par un long foyer incliné, sans grille, sur lequel on brûle du bois, dont la flamme pénètre, par un autel fenestré, dans le four proprement dit.

Suivant ses proportions, ce four peut recevoir de 250 à 600 kilogrammes de salin.

Au début, la masse décrépite fortement, sans doute à cause de la présence des chlorures et des sulfates ; puis l'évaporation de l'eau commence et des nuages blancs apparaissent dans le four. Si l'excès d'eau est faible et si

la chaleur n'est pas trop forte, la matière ne change pas d'aspect, ou devient simplement un peu pâteuse : mais, si la température est trop élevée et si les sels renferment beaucoup d'eau, il peut se produire une véritable fusion : cet accident rend le travail très difficile, car il va falloir, quand la matière deviendra solide, la diviser, la brasser, pour empêcher la formation de masses compactes, au sein desquelles la combustion ne pourrait se propager.

On doit donc s'attacher à diviser la masse en grumeaux de petite dimension. Au bout d'une heure de chauffe, le salin est déshydraté : sa couleur devient plus claire et la calcination commence. Alors on charge le foyer avec du bois de pin pour obtenir une flamme claire et oxydante et élever la température de la voûte au rouge vif, sans toutefois amener la fusion de la charge, ce qui est surtout à craindre quand le salin contient beaucoup de chlorure, ou de potasse caustique. La matière organique se charbonne et si l'on arrivait à la fusion, elle resterait englobée dans la masse sans se brûler. Il faut donc éviter tout coup de feu et constamment briser tous les morceaux trop gros pour mettre à nu leur noyau intérieur.

Au bout de 6 heures environ, quand on n'aperçoit plus de points noirs, on procède à la granulation. Dans ce but, l'ouvrier écrase tous les morceaux avec un lourde spatule à long manche de façon qu'aucun fragment ne dépasse la grosseur d'une noisette. C'est sous cette forme qu'on trouve dans le commerce la potasse perlasse (*pearl ashes*). La potasse granulée est retirée du four au moyen de râteaux et rapidement embarillée.

Pendant la calcination, la potasse perd 8 à 10 pour 100 de son poids : quelquefois 10 à 15 et même 25 pour 100.

On brûle 3^{mc},3 de bois pour une charge de 600 kilogrammes.

Potasse de l'Amérique du Nord. — Dans les parties de l'Amérique du Nord où l'on incinère le bois des forêts

soumises au défrichement, on prépare une potasse dite *perlash*, analogue à notre potasse dite perlasse, mais par un procédé légèrement différent.

On lessive à l'eau chaude les cendres : le liquide obtenu est concentré et évaporé à sec dans des chaudières et donne une masse d'apect sableux, colorée en noire par les matières organiques (*black salt*). Ce sel est ensuite calciné, pendant 5 à 6 heures, dans un four à réverbère à section carrée, pour détruire les matières organiques, puis on reprend la masse par l'eau bouillante, on laisse la dissolution se clarifier pendant deux heures, on la décante et on l'évapore de nouveau à sec dans des chaudières. On obtient ainsi, un sel blanc (*white salt*) qui est calciné et transformé en potasse perlasse dans un four à réverbère chauffé au bois de tilleul.

La potasse ainsi obtenue est plus belle et plus pure que celle d'Europe.

On fabrique aussi en Amérique une autre potasse appelée *potash* ou potasse rouge qui se distingue des autres variétés en ce que la dissolution est caustifiée par de l'hydrate de chaux avant d'être évaporée. Naturellement, on supprime la calcination, car l'alcali caustique serait recarbonaté par le gaz du foyer. Cette potasse est très hygrométrique.

Ce produit est livré en fragments de 6 à 8 centimètres d'épaisseur, durs comme la pierre et colorés en rouge par de l'oxyde de fer. Sa causticité est très variable. Il peut contenir jusqu'à 40-45 pour 100 d'hydrate de potasse et seulement 25 pour 100 de carbonate.

La potasse perlasse ne contient que 4 à 5 pour 100 d'hydrate de potasse et 60 à 70 pour 100 de carbonate.

Potasse extraite des mélasses de betteraves. — L'industrie des potasses de betteraves est relativement moderne.

La racine de la betterave sucrière n'est pas seulement

riche en sucre, but principal de la culture; elle contient également beaucoup de matières minérales; les cendres de cette racine représentent 10 à 12 pour 100 du poids de la matière sèche et sont très riches en sels alcalins. La betterave fraîche contient donc entre 1 et 1,5 pour 100 de matières minérales où dominent les sels alcalins à base de potasse, accompagnés souvent d'une quantité notable de salpêtre.

Cent parties de cendres renferment une quantité de potasse qui peut s'élever à 50 pour 100, en même temps que 19 à 20 pour 100 de soude, 15 à 30 pour 100 de chlorures alcalins, 6 à 12 pour 100 d'acide phosphorique, un peu d'acide sulfurique et de bases alcalino-terreuses. Les quantités et les proportions d'alcalis peuvent varier, d'ailleurs, notablement avec le terrain et le mode de culture. Des betteraves cultivées dans une terre riche contiennent plus de potasse et moins de soude que celles qui auraient végété dans un sol épuisé.

A l'atelier de diffusion, dans la sucrerie ou la distillerie, les sels de potasse étant solubles dans l'eau, s'échappent des tissus cellulaires en même temps que le sucre et les autres sels diffusibles.

Dans les sucreries, les sels de calcium, de magnésium, la silice, l'acide phosphorique et la majeure partie des matières organiques sont précipités et éliminés par les opérations de la carbonatation et de la filtration; les sels de potassium et le restant des matières organiques restent au contraire dans le jus sucré.

Les opérations ultérieures de la sucrerie transforment finalement le jus sucré, d'une part en sucre cristallisé presque pur, d'autre part en un sirop épais d'où l'on n'arrive jamais à tirer tout le sucre et où se sont concentrés tous les éléments minéraux: cette masse, la *mélasse*, fournit, par calcination, environ un huitième de son poids de matières salines.

L'analyse suivante due à Krocker donne une idée de la composition des cendres d'une mélasse de betteraves.

	PARTIES		TOTAL
	SOLUBLES dans l'eau	INSOLUBLES dans l'eau	
Potasse	47,88	1,70	49,58
Soude	2,34	0,17	2,51
Chaux	»	5,08	5,08
Acide sulfurique	1,53	»	1,53
Silice	0,85	0,22	1,07
Acide carbonique	22,39	4,00	26,39
— phosphorique	»	0,29	0,29
Phosphate de chaux et de fer	»	0,63	0,63
Chlorure de sodium	12,92	»	12,92
	87,91	12,09	100,00

A côté du sucre (43 à 45 pour 100), les matières solides constituent environ 33 pour 100 du poids de la mélasse : il y a par suite 20 à 22 pour 100 de matières organiques et d'eau mêlées au sucre.

Ce serait évidemment une erreur économique de brûler cette mélasse pour en retirer les sels de potasse, car on perdrait les 40 pour 100 de sucre qu'elle contient. D'autre part, le goût amer et l'odeur désagréable de la mélasse de betteraves empêchent de l'employer, comme celle des cannes, à l'alimentation de l'homme; tout au plus la fait-on entrer dans la ration des animaux et encore le faut-il faire avec précaution à cause de sa teneur en potasse. Il semble qu'on ne doit pas dépasser la dose de 1 kilogramme de mélasse par jour et par tête de gros bétail.

On en tire parti en la livrant à l'industrie de la distillation dont Dubrunfant a été l'un des principaux promoteurs.

seraient brusquement et pourraient déterminer une déflagration dangereuse de la masse entière. De plus il se formerait beaucoup de sulfure par la réaction du charbon sur le sulfate.

Ces fours très économiques au point de vue du combustible et d'un entretien assez faible, présentent plusieurs inconvénients.

D'une part les flammes sortant des fours à incinérer s'éteignent brusquement dans le carneau d'évaporation avant leur combustion complète et donnent lieu à une production abondante de flocons de noir de fumée qui se déposent dans tout le voisinage de l'usine : de plus leur combustion étant incomplète, elles dégagent une odeur nauséabonde. Enfin il y a un entraînement notable de particules salines.

Dans beaucoup d'usines importantes on a renoncé au four Porion pour faire la concentration dans des appareils à triple ou quadruple effet en cuivre analogues aux appareils des sucreries (fig. 13). La chaleur dégagée par les fours à incinérer est suffisante pour chauffer les générateurs qui fournissent la vapeur à la batterie. Ces générateurs peuvent même alimenter en partie les appareils de distillation et de rectification de la fabrique d'alcool.

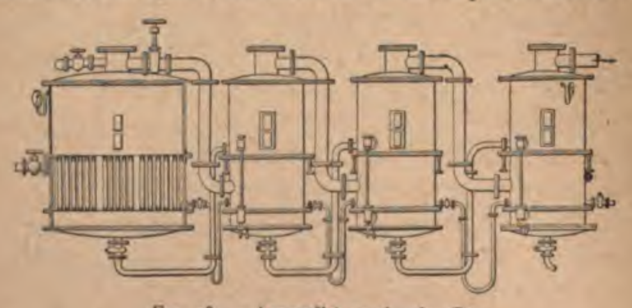


Fig. 13. — Appareil à quadruple effet.

La vinasse concentrée à 25° B dans le dernier corps tubulaire est généralement envoyée dans une longue chau-

dière plate en tôle établie sur le ciel des fours à incinérer; là elle se concentre jusqu'à 30° ou 32° B avant d'être envoyée dans ces fours. Ceux-ci sont généralement accouplés de façon que les charges s'alternent, si bien que l'un est en feu pendant que l'autre est en défournement ou en chargement : les gaz peuvent d'ailleurs être envoyés sous les chaudières en passant alternativement par un four ou par l'autre : dans ces conditions, une fois l'atelier en route, il n'y a plus de combustible étranger à dépenser.

Le salin obtenu avec la méthode de travail décrite ci-dessus est une masse d'un gris noir, poreuse, boursouflée qui ne doit pas présenter de parties frittées, ni être trop rouge, ce qui indiquerait qu'elle a été *brûlée* et qu'il y a eu du sulfate de fer qui s'est ensuite oxydé.

Voici, d'après C. Vincent, la composition de plusieurs salins de betteraves des départements du Nord et du Pas-de-Calais provenant des mélasses de la campagne 1874-75 :

Carbonate de potassium. .	26,89	26,45	20,84	10,79
— de sodium . .	19,31	19,83	21,46	31,05
Phosphate de potassium.	0,21	0,21	0,15	0,19
Chlorure — .	20,41	20,41	19,94	18,97
Sulfate — .	13,60	13,60	17,81	15,40
Matières insolubles, eau et pertes	19,58	19,50	19,80	23,60
Titre alcalimétrique. . .	37°	37°	36°,75	36°,25

Potasse extraite du suint. — La transpiration cutanée du mouton laisse exsuder une matière grasse blanche et molle, le *suint*, à odeur très forte qui paraît sécrétée par des glandes situées à la base des poils. D'après Chevreul, le suint pourrait représenter 30 à 45 pour 100 de la laine brute. Maumené n'a trouvé que 17 pour 100. Une telle divergence d'estimation pourrait s'expliquer, à la rigueur, par ce que le suint renferme une grande quantité de poussières et de corps étrangers. La proportion du

suint augmente avec la finesse de la laine ; aussi ce sont les toisons des mérinos de bonne race qui en fournissent le plus : elles peuvent en contenir jusqu'à 60 pour 100 de leurs poids : il est rare que, dans les espèces les plus communes, on en trouve moins de 20 pour 100.

Ce produit consiste principalement en une combinaison du potassium avec un acide inconnu à odeur très forte ; on y trouve aussi des savons potassiques et calcaires, des acétates, des carbonates, des chlorures alcalins.

Le suint est facilement soluble dans l'eau ; on conçoit qu'on ne perd pas une matière si abondante et si précieuse. Un simple lavage méthodique suffit pour fournir les combinaisons potassiques. La laine séchée, puis traitée par le sulfure de carbone, dans les conditions qui ont été indiquées ou par les benzines légères, cède ensuite 6 ou 7 de matières grasses pour 100 du poids de la toison non lavée pour les races South-Down et Dishley, 12 à 24 pour 100 pour les mérinos.

Pour extraire le suint, on place la laine, sans tassement, dans des wagonnets de 1 mètre cube, et l'on fait tomber dessus, en pluie fine, de l'eau débitée, sous une faible pression, par un tuyau horizontal perforé, jusqu'à ce que le wagon soit plein. Le suint est tellement soluble qu'on peut admettre que l'opération est alors terminée.

Il est toutefois plus avantageux de recourir à un lessivage méthodique.

D'après Fuchs, la quantité de sels de potassium contenue dans une toison est de 150 grammes, qui correspondent à 300 grammes de suint environ ayant la composition suivante :

Sulfate de potassium	7,5
Carbonate	133,5
Chlorure	9,0
Matières organiques	150,0
	300,0

Le suint est donc une source de potasse très pure : c'est à peine si on y signale 4 pour 100 de soude.

Les eaux de désuintage sont évaporées jusqu'à consistance pâteuse, puis le résidu est distillé et carbonisé dans des cornues. On obtient ainsi de l'ammoniaque et un produit gazeux, très éclairant, que l'on peut utiliser s'il est en quantité suffisante. Le résidu charbonneux est lessivé et donne une dissolution de sels de potassium avec une très petite quantité de sels de sodium.

La solution saline est évaporée et calcinée ; elle se trouve ainsi transformée en une masse saline presque blanche que le raffineur traite comme le salin de vinasses de betteraves.

Raffinage des sels de potasse. — Nous avons vu qu'à côté du carbonate de potassium, le salin contient de la soude, qui gêne souvent dans son emploi. Il convient donc de recourir à un raffinage méthodique. Pour étudier les méthodes de raffinage, nous décrirons la plus difficile de toutes, le raffinage des salins de mélasses de betteraves.

Ces salins contiennent, comme on l'a vu plus haut, des quantités notables de sels neutres de potassium et de sodium et du carbonate de sodium. Tandis que les potasses de bois titrent jusqu'à 80 à 85° de carbonate de potassium, celles de vinasses n'en contiennent pas plus de 25 à 30 pour 100, tandis que le carbonate de sodium s'élève à 20 et même 30 pour 100 et les sels neutres à 20 pour 100 également. De là des difficultés toutes spéciales. La plus considérable est celle qui résulte de la formation inévitable à froid d'un carbonate double de potassium et de sodium qui cristallise facilement. Ce sel est, heureusement, détruit à la température de 40°. Il faut donc se tenir, pendant le raffinage, au-dessus de cette température.

Le salin est d'abord concassé au moyen de cylindres

cannelés, puis soumis à un lessivage méthodique dans une batterie de cuves, généralement au nombre de 6 ou 8, contenant chacune 1 300 à 1 500 kilogrammes de sel. Le résidu insoluble présente la composition suivante :

Carbonates alcalins	0	à 1,5
Carbonate de calcium	35	60
— de magnésium	3	5
Phosphate de calcium	0	6
Acide sulfurique	2	7
Sulfure de calcium	5	20
Silice combinée	1	2
Sesquioxyde de fer et alumine	1,5	15
Sable	0	0,5
Charbon	15	30

La dissolution obtenue marque 27° B ($D = 1,229$) au sortir des cuves de lessivage : on l'envoie dans une grande chaudière, dont la capacité atteint parfois une vingtaine de mètres cubes, où on la concentre jusqu'à 30° B. Cette première concentration permet de faire cristalliser la majeure partie du sulfate de potassium que l'on pêche : on le lave rapidement et on le met à égoutter. La poudre cristalline pêchée renferme, au moins, 80 pour 100 de sulfate de potassium ; le reste est du carbonate de potassium et de la matière organique.

La concentration est continuée dans des chaudières de 9 mètres cubes, chauffées par de la vapeur à 3 atmosphères. Il se sépare encore du sulfate mélangé de carbonate de potassium. Quand le liquide est arrivé à la densité de 40° à 42° B, on le laisse refroidir, en ayant soin de ne pas descendre au-dessous de 40° de façon à éviter la cristallisation du carbonate double. Il se forme un dépôt de cristaux cubiques ; ce dépôt, égoutté, contient environ 90 pour 100 de chlorure de potassium, avec un peu de carbonate de sodium. Mais si l'on descend au dessous de 30°, il cristallise du carbonate de sodium.

Ces séparations faites, on concentre, à feu nu, dans des chaudières de 2 000 litres, jusqu'à ce que le liquide marque de 45° à 48° B, suivant la température extérieure. Pendant cette opération, il se dépose du carbonate de sodium, d'abord très pur et marquant 82° alcalimétriques, puis de plus en plus impur ; ce sel finit par tomber à 40°.

On décante alors le liquide éclairci par le repos et on le fait couler dans de petits cristallisoirs de 250 litres environ, où se dépose le carbonate double de potassium et de sodium, $K^2CO^3, 2Na^2CO^3 + 12H^2O$, en très beaux cristaux.

L'eau-mère est colorée en brun par des matières organiques, qui se décomposent lorsqu'on évapore le sel à sec et qu'on le calcine. Le résidu, ainsi obtenu, est coloré en rouge par de l'oxyde fer, on le dissout de nouveau, on l'évapore et on le calcine une seconde fois : on obtient cette fois une potasse blanche de très bonne qualité représentant 21 pour 100 environ de la masse et contenant de 95 à 97 pour 100 de carbonate de potassium pur, avec 2 pour 100 environ de carbonate de sodium et 3 pour 100 de chlorure et de sulfate de potassium.

Quand il existe du cyanure de potassium dans la potasse brute, une partie se précipite à l'état de ferrocyanure avec le chlorure : mais il en reste dans l'eau-mère et la première calcination donne un dépôt de fer et de charbon.

Les sous-produits sont épurés par lavage. Le sulfate, accompagné de carbonate, est généralement traité par la méthode de Leblanc et transformé en carbonate.

Le chlorure de potassium est simplement lavé, quand il est suffisamment pur ; sinon, quand il contient beaucoup de carbonates, on le purifie par dissolution et par cristallisation.

Le carbonate double est traité par une quantité d'eau

La liqueur est alors additionnée de sulfure de baryum; il se produit un précipité de sulfate de baryum, tandis que les alcalis passent à l'état de sulfure. Ceux-ci sont traités par l'anhydride carbonique qui les transforme en bicarbonates, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré que nous avons appris à traiter. Le bicarbonate de sodium, presque insoluble dans l'eau froide, se dépose et est séparé par filtration; on décompose le bicarbonate de potassium par la chaleur, puis on évapore et on calcine. Le bicarbonate de sodium est également calciné et on emploie l'anhydride carbonique récupéré à la décomposition de nouvelles quantités de sulfure.

Emploi du carbonate de magnésium. — Engel a proposé d'additionner de carbonate de magnésium une solution de chlorure de potassium et de la saturer d'anhydride carbonique. Il se sépare alors un bicarbonate double de magnésium et de potassium, d'après la réaction :

$$3MgCO^3 + 2KCl + CO^2 + H^2O = 2MgKH(CO^3)^2 + MgCl^2.$$

Le précipité séparé par filtration de la solution magnésienne est calciné ou chauffé avec de l'eau et se décompose en carbonate de magnésium et carbonate de potassium :

$$2MgKH(CO^3)^2 = 2MgCO^3 + K^2CO^3 + CO^2 + H^2O.$$

Le carbonate de potassium est enlevé par un lessivage méthodique; le carbonate de magnésium, et l'anhydride carbonique rentrent en fabrication.

Ce procédé a été employé sans grand succès à Montpellier. Il semble avoir été repris à l'usine de Neu-Stassfurt. La seule modification indiquée consiste en ce que la décomposition du carbonate double se fait dans un autoclave à la température de 140°. L'anhydride carbonique s'échappe à l'état de pureté, et le carbonate de magnésium se sépare à l'état dense et facile à filtrer.

Potasse caustique. — La potasse caustique se prépare en dissolvant le carbonate de potassium dans cinq fois son poids d'eau et y ajoutant une molecule et demie d'hydrate de chaux, éteint préalablement dans 10 fois son poids d'eau chaude. Le mélange est maintenu à une ébullition légère dans une chaudière en fonte couverte pour empêcher la concentration de la lessive et s'opposer au contact de l'air. Au bout d'une heure, on laisse le liquide s'éclaircir par le dépôt, puis on le décante, et l'on fait concentrer rapidement jusqu'à la densité de 1,50 : à ce point de concentration, les sels étrangers se précipitent, on les sépare, puis le liquide qui reste est évaporé rapidement jusqu'à siccité. Le résidu est porté au rouge sombre. La potasse ne retient alors qu'une molécule d'eau. On la coule ensuite sur une plaque métallique et on l'emmagasine rapidement dans des vases de grès.

Souvent on se contente de concentrer à la densité de 1,50 et d'expédier la potasse dissoute.

CHAPITRE IV

LES CENDRES DE VARECH. — INDUSTRIE DE L'IODE ET DU BROME

Généralités. — Les plantes terrestres, dont les cendres nous ont occupés dans le chapitre précédent, sont spécialement riches en carbonate de potassium et en sels potassiques. Seules certaines plantes, croissant sur le bord immédiat de la mer, et qui nous occuperont plus tard, contiennent principalement des combinaisons sodiques. Il semblerait qu'il doit en être de même, *a fortiori*, des plantes qui végètent constamment dans l'eau de mer, comme les *algues* ou *goëmons*. Ce n'est pourtant pas le cas : les cendres brutes de ces végétaux contiennent bien des quantités considérables de sels sodiques quand on les a séchées à l'air, avant de les incinérer, mais, si l'on prend la précaution de les laver, avant de les sécher, on constate que ce sont les sels potassiques qui dominent.

Les plantes marines sont donc capables, malgré la simplicité de leur organisation, de faire un choix entre les matières salines contenues dans le milieu où elles végètent, bien que certaines substances utiles n'y existent qu'en proportion relativement faible, même tout à fait minime, et n'y figurent même qu'à l'état de traces. Ces plantes marines empruntent donc les matériaux qui leur sont utiles à des masses d'eau énormes, grâce aux mouvements

incessants du milieu dans lequel elles végètent ; le sol, en effet, ne leur sert, en quelque sorte, que d'appui, par les crampons qu'elles développent et c'est par endosmose que leur nutrition se fait.

Il en résulte que les plantes marines servent, en quelque sorte, de collecteurs pour certaines matières d'une grande valeur qui existent dans l'eau de mer, et que l'on devrait renoncer à en retirer directement, comme l'iode.

Parmi ces végétaux marins, on doit citer, en premier ordre, les *varechs,* dont les cendres jouent encore un grand rôle dans l'industrie des produits chimiques, quoiqu'il soit bien diminué aujourd'hui. Les cendres de ces végétaux ont, en effet, pendant longtemps, constitué une source abondante de sels de sodium et surtout de potassium, et ont fourni presque exclusivement l'iode et le brome. Le traitement de ces cendres a motivé la création de nombreuses usines sur les bords de l'Atlantique, tant en France qu'en Angleterre.

Si l'on remonte à quelques vingt ans, toute personne ayant passé l'été sur les bords de l'Atlantique ou de la Manche doit se rappeler les nuages de fumée blanche qui couvraient à cette saison et en automne les côtes maritimes, nuages qui étaient causés par la combustion lente des varechs à moitié desséchés, accumulés en tas, parfois énormes, sur les côtes jusqu'à ce que l'arrivée d'un vent de mer permit de les brûler sans exposer les navires à de graves accidents en leur masquant les reliefs du sol.

Cette industrie locale était très intéressante, car, d'une part, elle ajoutait quelques ressources aux maigres bénéfices de nos populations maritimes, et d'autre part, elle alimentait un certain nombre d'usines, réparties sur les côtes de l'Océan.

Mais les produits des industries minérales ont permis de lutter victorieusement contre ces petites usines, géné-

ralement assez mal outillées : la production des sels de potassium des salins de betteraves, et celle des produits minéraux du bassin de Stassfurt d'une part, d'autre part, la découverte des iodates dans les immenses gisements de salpêtre du Pérou et du Chili, ont amené la fermeture de la plupart des fabriques côtières. Il en reste cependant suffisamment pour que l'industrie, improprement désignée sous le nom d'industrie des *soudes de varechs*, mérite d'être étudiée. Nous voyons encore la combustion des varechs occuper les populations côtières sur les points de la Normandie, de la Bretagne et de la Vendée où des eaux profondes se rencontrent à proximité du rivage.

Récolte des varechs. — Les populations côtières récoltent les varechs pour deux fins : l'emploi agricole et l'emploi industriel.

Elles les divisent, quand les conditions locales le permettent, en deux classes bien distinctes suivant leur origine.

La première classe comprend les plantes crues dans les grands fonds, plantes à grosses tiges, ramifiées de bas en haut et désignées sous les noms génériques de *deep-sea-tangles* en Angleterre, de *sea-rods* en Irlande, de *baudarrig* ou *stamph* en Écosse. Ces espèces botaniques portent les noms scientifiques de *fucus digitatus*, ou *laminaria digitata*, de *fucus saccharinus* et *vesiculosus*.

Lorsque la mer est soumise à l'influence des grandes marées ou très agitée par les vents, ces varechs sont arrachés par la violence des flots et amenés sur les rivages en masses parfois énormes, surtout sur les côtes d'Irlande, d'Écosse et des Hébrides et sur quelques points de la Bretagne et du département de la Manche. On en fait également d'abondantes récoltes sur les grèves des îles anglo-normandes, où les dépôts présentent parfois une épaisseur de plusieurs mètres.

Ces varechs, connus sous le nom de *drift-weed*, constituent une matière très estimée.

A la seconde classe appartiennent les plantes marines qui croissent sur les roches voisines de la surface et qui se divisent en deux variétés : le *fucus serratus* (black wrack ou sea oak) et le *fucus nodosus* (yellow wrack), ainsi que le *fucus filum* (cut weed). C'est cette seconde classe qui est la plus fréquente sur la plupart des côtes françaises de la Manche.

Ces matières qu'on appelle aussi *varechs coupés* ont une valeur bien inférieure à celle de la première classe, parce qu'elles contiennent notablement moins d'iode.

En France, la récolte des varechs coupés est limitée par des règlements sévères à deux époques de l'année et réservée aux populations riveraines pour leurs besoins agricoles : on profite également des grandes marées pour se livrer à la coupe de certains varechs de fonds moyens, appelés improprement *lychens* qui sont employés par les industries de l'emballage et de la literie. Ce sont les varechs *flottés*, arrachés par les vagues et amenés par le flot sur les grèves, qui constituent la base de l'industrie dont nous nous occupons.

Le varech le plus riche est le *fucus stenobolus*, à long pédoncule, auquel se montre attaché un limbe à dix doigts : souvent le pédoncule se détache et arrive seul à la côte : il est connu par nos pêcheurs sous le nom de *queue de vache* : ses cendres contiennent jusqu'à 22 millièmes d'iode.

Puis vient le *fucus stenophyllus*, ensuite le magnifique *laminaria saccharina* qui s'étale souvent sur une longueur de 10 mètres et dont le goût sucré est dû à la mannite : il est déjà beaucoup moins riche et ses cendres titrent au maximum 10 millièmes d'iode.

En troisième ligne, viennent des varechs beaucoup moins riches, comme le *fucus bulbosus* qui ne nous don-

nera qu'un millième, le *fucus nodosus*, varech de rocher, à longs filets minces terminés par de petites boules pleines d'air qui ne titre pas plus de 2 millièmes, le *fucus vesiculosus* qui accompagne toujours le précédent et est encore moins riche, le *fucus serratus* qui ne dépasse pas 3 millièmes.

Quant, à la suite d'une grande marée ou de tempêtes, le flot apporte sur les grèves des masses de fucus, les riverains vont à la mer avec de grands râteaux de bois, et ramènent sur la grève les fucus qui passent à leur portée. Après une première dessiccation sur le sable, en dessus du niveau des hautes mers, ces fucus sont mis en tas à l'air libre et conservés ainsi jusqu'au mois de juillet à septembre, époque où se fait leur incinération. Pendant ce temps, les plantes soumises à l'action des intempéries, abandonnent évidemment aux eaux de pluie une grande partie des sels cristallisés à leur surface ou contenus dans leur suc cellulaire. C'est un des inconvénients les plus sérieux de ce procédé trop primitif.

Incinération des varechs. — Les plantes desséchées sont incinérées par un procédé des plus simples, analogue à l'incinération du bois dans les forêts.

On pratique dans le sol du rivage des fosses généralement rectangulaires, ayant, une fois garnies de pierres plates, sur le fond et les parois, de 2 mètres à 2^{m},20 de longueur, 0^{m},65 à 0^{m},80 de largeur et 0^{m},50 à 0^{m}75 de profondeur. L'incinération se fait, comme pour la fabrication de la potasse en fosses, en enflammant d'abord une première couche de varech bien sèche, puis, dès que la flamme paraît, on en ajoute de nouvelles quantités de manière à éviter une température trop élevée qui déterminerait la volatilisation d'une partie des composés alcalins, tout en maintenant une chaleur suffisante pour produire la fusion partielle des matières salines.

Quand la fosse est presque pleine de cendres, un ouvrier

brasse continuellement la masse pour en rendre la combustion aussi complète que possible et ramener constamment à la surface les parties non brûlées. Puis les opérateurs, armés de longs ringards, brassent énergiquement la matière, la *pifonnent*, pour la rendre très homogène, obtenir une matière fondue et de bel aspect et souder toutes les parties pâteuses. Ensuite la masse est abandonnée au refroidissement, extraite du fourneau et conservée en tas couverts de terre et établis sur un mamelon, à l'abri des eaux d'infiltration, jusqu'au moment de la vente. Ces tas peuvent, ainsi, être conservés plusieurs mois.

Ce procédé d'incinération, qui est le plus répandu sur nos côtes, présente d'assez grands inconvénients. La dessiccation des plantes, nécessaire pour leur incinération, entraîne la perte d'un certain nombre de matières salines. De plus, pendant la combustion, malgré les soins apportés pour la ralentir, on perd, par volatilisation, une partie de l'iode et des sels alcalins, surtout des sels de potassium. Les sulfates sont, en partie, réduits à l'état de sulfures et de sulfites. Enfin, malgré les soins apportés, les matières salines sont souvent souillées d'une quantité notable de sable. Souvent, il est vrai, ces matières sont ajoutées frauduleusement et leur taux peut atteindre 25 et même 50 pour 100 de la masse totale. Sous l'influence de la chaleur, la silice élimine une certaine proportion d'iode et de brome, et transforme une partie des sels alcalins en silicates.

Cependant, vu les conditions précaires de l'exploitation, on n'a pu, jusqu'ici, faire adopter des procédés plus logiques et, en apparence, plus économiques.

Les cendres ainsi obtenues sont concentrées dans un petit nombre d'usines qui étaient jadis les maîtresses du marché et tenaient l'iode à un prix très élevé.

Cependant, à l'époque où furent découverts les gisements de Stassfurt, cette industrie reçut une première

atteinte et le chlorure de potassium tomba de 40 et 50 francs à 17 et 15 francs les 100 kilogrammes : bientôt les chimistes reconnurent que les nitrates de sodium du Chili contiennent des quantités absolument étonnantes de composés iodés, et peu à peu, on a vu se fermer les usines les moins bien placées au point de vue des approvisionnements en matér[illegible]mme l'usine de Cherbourg.

Ainsi qu'il arrive [illegible] notre pays, on s'adressa à l'arme puissante [illegible]me et l'on frappa d'un impôt de 4 francs par [illegible] l'iode importé. Comme toujours, l'arme fit l[illegible]mme toute, sans l'existence d'un grand [illegible]producteurs existant à Londres, le sort d[illegible] les mieux placées sur nos côtes, serait de[illegible]s.

Composition des [illegible]chs. — La composition des végétaux marins est aussi variable que celle des végétaux terrestres au point de vue du rapport des matières minérales à la matière sèche. Mais la composition des cendres varie beaucoup aussi avec l'espèce botanique, pour une même localité : elle varie également beaucoup d'une localité à l'autre, comme le montrent les analyses comparées de Marchand et de Witting :

	MARCHAND					WITTING
	F. siliquosus	F. vesiculosus	F. serratus	F. saccharinus	F. digitatus	F. saccharinus
K^2O	15,15	6,07	7,54	7,93	6,62	12,14
Na^2O	15,23	19,94	27,99	23,76	25,82	16,19
CaO	9,95	14,20	9,21	10,76	9,74	16,71
MgO	7,42	6,25	4,18	5,14	5,85	10,96
$Fe^2O^3 + MnO^2$	2,35	1,08	0,68	0,95	0,22	0,80
Cl	32,62	25,39	26,05	28,13	32,37	0,66
I	0,66	0,72	0,83	2,73	5,35	0,73
Br	0,64	0,60	1,01	0,25	0,77	»
P^2O^5	2,90	2,17	2,32	4,20	3,05	1,59
SO^3	17,59	25,58	18,24	19,01	12,35	18,07
CO^2	1,67	2,63	5,67	2,58	2,77	23,35
SiO^2	1,48	2,55	1,30	1,11	3,02	»
	107,66	107,18	105,02	106,55	107,93	102,10
O à retrancher	8,44	5,82	6,02	6,55	7,96	0,24
	99,22	101,36	99,00	100,00	99,97	101,86

Si des produits bien triés par des savants consciencieux donnent des résultats aussi différents d'une espèce à l'autre et d'une localité à l'autre, on doit s'attendre à trouver des variations considérables dans les cendres de varechs de localités différentes où les espèces varient et où les profondeurs varient aussi notablement, ainsi que les soins apportés à la récolte, au séchage et à l'incinération. C'est ainsi que Golfier-Bessayre a trouvé les résultats suivants en lessivant 33 produits français :

L'auteur des analyses spécifie que la plupart des échantillons, pour lesquels il n'y a pas d'iode indiqué, avaient une odeur de brome.

PROVENANCES	POUR 100 PARTIES DE CENDRES		SELS CONTENUS DANS 100 PARTIES DE LA DISSOLUTION						
	Solubles dans l'eau	Insolubles dans l'eau	K^2SO^4	KCl	KI	NaCl	Na^2CO^3	Na^2SO^4	$Na^2S^2O^3$
Département du Pas-de-Calais :									
Andreselles, près Boulogne.	25,00	75,00	29,95	4,08	traces.	47,72	»	18,25	»
—	20,50	79,50	30,66	14,60	traces.	18,89	»	25,08	10,77
?.	61,00	39,00	27,37	17,05	traces.	55,57	»	»	traces.
Département de la Seine-Inférieure :									
Mesnil-en-Caux.	28,75	71,25	43,59	6,47	[illegible]	[illegible]	4[illegible]	35,53	»
Életat.	57,00	43,00	17,90	18,65	[illegible]	[illegible]	[illegible]	29,17	»
Étretrat.	62,50	37,50	17,77	23,36	traces.	15,85	13,95	29,07	»
Département de la Manche :									
Jonville (baie de Saint-Vast).	39,00	61,00	35,72	2,76	»	0,07	»	»	0,45
Gatteville.	48,00	52,00	30,47	18,54	0,008	42,95	5,74	»	2,30
Fermanville.	40,00	60,00	14,94	24,45	»	34,64	0,75	25,22	»
Réthoville.	44,02	56,00	33,62	14,56	»	50,56	1,26	»	»
Le Becquet.	41,25	58,75	34,42	19,86	»	45,45	0,27	»	»
Querqueville.	45,50	54,50	35,53	15,01	0,0051	48,74	0,70	»	»
[illegible]ille.	44,20	55,80	30,54	24,02	»	42,24	3,20	»	»
[illegible]ville.	67,00	33,00	32,00	24,26	»	41,82	1,92	»	»

. . . .	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	»	»	»
Département du Finistère :									
Ile Béniguet.	41,25	58,75	31,87	27,08	0,0104	41,05	»	»	»
Labrevach.	39,00	61,00	29,06	0,36	0,0066	67,99	2,59	»	»
Pointe du Raz.	41,50	58,50	21,01	18,88	»	60,11	»	»	»
Primelin	50,00	50,00	24,66	23,45	0,0090	49,79	2,13	»	»
Audierne.	43,00	57,00	8,86	35,03	0,0260	35,96	12,20	»	7,95
—	32,00	68,00	10,94	18,98	»	40,10	1,16	26,54	2,53
Plouhinec.	49,25	50,75	24,81	18,64	0,0140	53,78	2,77	»	»
Esquibien.	76,85	23,15	20,96	32,47	0,0080	44,23	2,34	»	»
Plozevet.	41,00	59,00	28,81	6,72	0,0090	64,13	0,34	»	»
Ile Glenant	48,50	51,50	18,64	20,06	0,0160	29,04	1,87	30,39	»
Iles Quémines.	51,00	49,00	27,31	32,01	0,0060	34,11	6,57	»	»
Département de la Vendée :									
Noirmoutiers.	45,50	54,50	23,52	10,05	»	41,99	9,49	»	14,95
— 1re sorte.	57,50	42,50	9,64	29,37	»	29,90	16,70	»	14,39
2e sorte.	39,50	60,50	11,07	31,36	»	24,67	12,76	»	20,14
— 3e sorte.	43,25	56,75	26,44	19,49	»	35,53	7,67	»	10,89
Département du Var :									
Salins d'Hyères.	72,50	27,50	2,37	12,19	»	69,93	15,51	»	»

corps étrangers au nitrate brut et peuvent, par suite, être réutilisées.

Quand à l'iode recueilli, on l'entasse dans des tonneaux de 1m,30 de hauteur, pourvus d'un faux fond recouvert d'un filtre et on le laisse s'y égoutter, puis on le comprime sous une p[illegible]tient des gâteaux solides contenant 70 pou[illegible]illé par du gypse et de la silice.

Cet iode est s[illegible]lation dans des cornues cylindriques en f[illegible] par un petit foyer et reliées à huit conde[illegible] consistant en 8 tubes de 1 mètre de long[illegible] de diamètre réunis par un lut d'argile.

Chaque charg[illegible]logrammes d'iode brut. La sublimation du[illegible]t l'on obtient de 330 à 340 kilogrammes d'iode presque pur.

Un procédé plus récent consiste à réduire l'iodate par le sulfure de calcium en quantité dosée,

$$2NaIO^3 + 3H^2CaS^2 = 2NaI + 3Ca(OH)^2 + 6S.$$

Puis on fait réagir sur la solution éclaircie et décantée du sulfite de sodium et du sulfate de cuivre de façon à obtenir de l'iodure cuivreux :

$$2NaI + 2CuSO^4 + Na^2SO^3 + H^2O$$
$$= Cu^2I^2 + 2NaHSO^4 + Na^2SO^4.$$

La seule usine Péruana produit 1 600 kilogrammes d'iode par mois.

Fabrication du brome. — Le brome a été découvert par Balard dans les eaux-mères des marais salants, tandis qu'on y signale à peine des traces d'iode. Cependant nous pouvons tirer des plantes marines une quantité très appréciable d'iode, tandis qu'elles ne fournissent que très peu de brome. Heureusement nous pouvons trouver ce

corps précieux dans les eaux-mères et surtout dans les sels potassiques du bassin de Stassfurt.

Extraction du brome des soudes de varechs. — Les eaux-mères des soudes de varechs d'où l'on a précipité l'iode par le chlore contiennent de petites quantités de brome que l'on peut retirer avantageusement dans certains cas.

Pour cela, on commence par concentrer ces eaux-mères, puis on les introduit dans des bonbonnes de grès chauffées au bain de sable et on les traite par du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. Il se dégage des vapeurs de brome que l'on amène par un tuyau de grès sous de l'acide sulfurique contenu dans un vase de grès et constamment refroidi par un courant d'eau. De la sorte, il ne se dégage pas de vapeurs de brome.

Lorsque la distillation est terminée, on décante le brome dans des flacons à l'émeri sous une légère couche d'acide sulfurique.

La production du brome en France a atteint jadis 2500 kilogrammes par an, aujourd'hui elle est très réduite.

Extraction du brome des sels de Stassfurt. — Les usages du brome étaient très restreints jusqu'au jour où Reichardt signala sa présence dans les sels de Stassfurt. Il n'était employé que dans les laboratoires de chimie et en pharmacopée. Quand la photographie commença à utiliser les bromures, la vente de ces produits coûteux amena à rechercher de nouvelles sources de brome.

Jusque-là, on ne le retirait que des eaux-mères des soudes de varechs ; on commença, dans les salines du Sud de la France, à traiter les dernières eaux-mères bromurées ; en Allemagne, on le retirait des dernières eaux-mères des salines de Neusalzwerk, de Minden et de Kreuznach.

A Stassfurt on ne commença à s'occuper du brome

qu'en 1865 ; ce fut le Dr Franck qui entreprit le premier l'extraction de ce corps et, dès la même année, il en produisit 800 kilogrammes ; maintenant l'industrie locale en fournit annuellement plus de 20 000 kilogrammes.

Le brome de Stassfurt est supérieur comme pureté à celui qu'on extrait des varechs parce qu'il est complètement exempt d'iode.

La méthode de Franck s'applique aux eaux-mères finales de la fabrication du chlorure de potassium qui contiennent 28 pour 100 de chlorure de magnésium, 5 pour 100 de chlorure de potassium et de sodium, de sulfate de magnésium et de bromures. Ces eaux-mères ont un poids spécifique de 32°5 à 34° B et contiennent en moyenne 0,10 à 0,55 pour 100 de brome.

On traite cette solution par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique dans des vases cubiques en pierre renforcés par des tirants en fer ; le chauffage se fait par la vapeur amenée par un tuyau de pierre ou de poterie qui pénètre à travers le couvercle.

Au bout d'un quart d'heure commence le dégagement de vapeurs rouges que l'on dirige par un tuyau de plomb dans un serpentin en grès, dont l'extrémité est scellée sur un flacon de Woolf de 8 litres, au fond duquel le brome vient se réunir ; au-dessus est une couche d'eau bromée.

Les vapeurs non condensées sont conduites, par un tuyau de plomb, dans une tourelle en grès remplie de copeaux de fer pour y être absorbées. L'eau de brome et le bromure de fer contenant du chlorure sont employés dans la distillation suivante.

Au début de la distillation, il ne se produit que du brome ; plus tard il se forme du chlorure de brome et enfin il ne se dégage que du chlore. On arrête l'opération avant la fin du dégagement du brome ; cependant il y a toujours du chlore avec le brome.

A New-Stassfurt, on opère d'une façon différente. On traite de la magnésie hydratée par un courant de chlore, de façon à produire du chlorate de magnésium, que l'on verse dans les eaux-mères et on acidifie ; le brome mis en liberté est entraîné par de la vapeur d'eau :

$$Mg(ClO^3)^2 + 6MgBr^2 + 12HCl = 7MgCl^2 + 6H^2O + 12Br.$$

Pour purifier le brome brut, qui contient du chlore, du bromure de plomb et des matières organiques, on chauffe légèrement le flacon de Woolf pour éliminer le chlorure de brome, puis on décante la couche inférieure, au moyen d'un siphon de verre, dans une cornue de verre tubulée disposée dans un bain de sable en fonte, à double fond, dans lequel circule de la vapeur. Le brome est distillé ; les premières parties sont mises à part, parce qu'elles contiennent du chlorure de brome et renvoyées à l'appareil producteur. On change ensuite le récipient et l'on obtient du brome pur exempt de chlore et d'iode. Les vapeurs non condensées sont absorbées par la potasse ou le fer humide.

On conserve le brome dans des flacons de verre bouchés à l'émeri, scellés à l'argile et dont le bouchon est maintenu par du papier parchemin. Ces flacons contiennent 2 kilogrammes ou $2^{kgr},5$ de brome.

Pour les transports maritimes, on combine quelquefois le brome au fer et on concentre à siccité ; on obtient ainsi une masse contenant de 60 à 70 pour 100 de brome ; celle-ci est traitée sur place par le chlore pour remettre le brome en liberté.

Iodure de potassium. — Le procédé le plus simple pour préparer l'iodure de potassium consiste à faire agir directement l'iode sur la potasse caustique. On emploie pour cela l'iode en poudre précipité par le chlore et lavé à l'eau et on lui ajoute progressivement de la potasse caustique jusqu'à ce que la liqueur, fortement colorée en rouge

par l'iode dissous dans l'iodure formé, se décolore brusquement.

On obtient ainsi un mélange d'iodure et d'iodate. Pour décomposer ce corps, le plus souvent on évapore la liqueur à sec, puis le résidu solide est introduit dans un creuset en fonte et chauffé au rouge sombre. L'iodure fond et l'iodate est décomposé par la chaleur. La matière fondue est ensuite reprise par l'eau. Comme l'iodure de potassium est très sensiblement volatil, on est exposé à des pertes s'il se produit un coup de feu.

Morse et Burton conseillent de réduire l'iodate de potassium, à la température de l'ébullition, par l'amalgame de zinc. La liqueur ne contient ni mercure ni oxyde de zinc, d'après ces auteurs.

La solution est ensuite concentrée à 60° B et abandonnée à la cristallisation dans la chaudière même d'évaporation. Après quelques jours de repos, l'iodure a formé de beaux cristaux blancs, cubiques, très transparents que l'on égoutte dans des entonnoirs de verre, puis que l'on étale sur des plaques en tôle vernie dans une étuve chauffée entre 120° et 130°. Les cristaux perdent leur transparence et deviennent d'un blanc mat.

Comme, dans le mode de préparation indiqué ci-dessus, il est très difficile d'éviter l'emploi d'un excès de potasse, les cristaux contiennent généralement 3 à 4 pour 100 de carbonate de potassium.

Pour obtenir l'iodure de potassium pur, on passe par la précipitation de l'iodure ferreux. Pour cela, on met l'iode précipité et lavé dans une marmite en fonte avec de la limaille de fer en excès et de l'eau, et l'on chauffe doucement jusqu'à ce que l'attaque commence. On abat aussitôt le feu et la réaction se poursuit d'elle-même.

Lorsque tout l'iode est dissous, on filtre pour séparer l'excès de limaille.

Tantôt on précipite le fer par une quantité dosée de

carbonate de potassium, tantôt on ajoute une quantité dosée de sulfate de potassium, puis de la chaux éteinte et on chauffe le mélange à la vapeur. Il se dépose alors de l'hydrate de sesquioxyde de fer et du sulfate de calcium. On laisse reposer la liqueur dans une chaudière de fonte pourvue de trois robinets disposés à des hauteurs différentes. On laisse le précipité, très léger, se déposer et on soutire le liquide clair successivement par les trois robinets. Le précipité est lavé deux ou trois fois par décantation.

La dissolution est évaporée à sec, et le résidu est repris par l'eau : la solution est concentrée à 65° B et abandonnée à la cristallisation. L'iodure de potassium ainsi obtenu est beaucoup plus pur ; il cristallise difficilement en petites aiguilles.

Bromure de potassium. — On prépare généralement le bromure de potassium par la seconde méthode. Pour cela, on dirige les vapeurs de brome dans un premier flacon de Woolf, plein de tournure de fer, où le chlore est retenu, puis dans une tourelle remplie de copeaux de fer arrosés d'eau. On obtient du bromure ferreux que l'on traite comme l'iodure ferreux.

CHAPITRE V

SULFATE DE SODIUM. — ÉTAT NATUREL

Généralités. — Le sulfate de sodium, que nous avons incidemment appris à extraire des eaux-mères des marais salants et des *sels de déblais* de Stassfurt, a été, pendant plus de la moitié de ce siècle, un des produits les plus importants de la grande industrie chimique.

Sa préparation constituait en effet, le premier stade de la transformation du sel marin en soude par la méthode de Leblanc. Il a certes perdu une grande partie de son importance depuis que le carbonate de sodium est principalement produit par la méthode dite à l'ammoniaque; cependant, en Angleterre, il est encore très employé pour la production de la soude caustique; d'ailleurs, il est un des produits sodiques les plus généralement utilisés pour la fabrication du verre commun et des glaces, et, comme sa fabrication est intimement liée à celle de l'acide chlorhydrique, on peut le considérer, jusqu'à un certain point, comme un sous-produit et le livrer à très bas prix.

Dans la technique industrielle, il porte le nom de *sulfate* quand il est anhydre : on lui donne souvent celui de *sel de Glauber (Glauber salz)*, quand il est cristallisé.

Malgré l'existence de ce sel à l'état naturel, il semble n'avoir été cité pour la première fois que par Glauber,

dans son traité *de Natura salium* (1658). Glauber l'obtenait alors, comme on le fait aujourd'hui, en recueillant le résidu de l'attaque du sel marin par l'acide sulfurique : il lui donna le nom de *sal mirabile*, parce qu'il l'appliquait en thérapeutique à l'intérieur et à l'extérieur. Ses successeurs lui conservèrent le nom de *sal mirabile Glauberi*.

Cependant Künkel, dans son *Laboratorium chimicum* (1716) soutient qu'un siècle avant Glauber ce sel constituait une préparation secrète de la maison Sachsen.

Toutefois, étant donné le prix de revient de l'acide sulfurique, le sel de Glauber était un produit très coûteux et ne pouvait convenir qu'à des emplois pharmaceutiques.

Son emploi en grand date du jour où l'on apprit à l'extraire, ainsi que nous l'avons vu précédemment, des dernières eaux-mères de la fabrication du sel marin. Il est probable qu'il fut d'abord préparé par refroidissement de ces eaux-mères à la saline de Friedrichshall, vers 1767, d'où lui vint son nom de *sal aperitivum Fridericianum* ou de *Friedrichssalz*.

Le sulfate de sodium se présente à nous sous divers états qui doivent attirer notre attention.

Sulfate de sodium anhydre, Na^2SO^4. — Ce corps à l'état pur contient 43,67 pour 100 d'oxyde de sodium et 56,33 pour 100 d'anhydride sulfurique.

Il existe à l'état de minéral sous le nom de *thénardite*.

On le prépare artificiellement par la calcination des hydrates cristallisés : on l'obtient aussi en laissant évaporer à la température ordinaire des solutions de ces hydrates rendues fortement alcalines.

Il cristallise en octaèdres rhombiques. Il fond aux environs de 867° d'après Lechatelier. Il est déjà sensiblement volatil à cette température : il se vaporise activement à une température plus élevée, et semble bouillir à

D'après Gay-Lussac, 100 parties d'eau dissolvent les quantités suivantes :

TEMPÉRATURE	SEL ANHYDRE dissous	$Na^2SO^4 + 10H^2O$ DISSOUS	TEMPÉRATURE	SEL ANHYDRE dissous	$Na^2SO^4 + 10H^2O$ DISSOUS
0°	5,02	12,17	32°,88	50,04	312,11
11 67	10,12	26,38	40 15	48,78	291,44
13 30	11,74	31,33	45 04	47,81	276,91
17 91	16,73	48,28	50 40	46,82	262,35
25 05	28,11	99,48	59 79	45,42	»
28 76	37,35	161,53	70 61	44,35	»
30 75	43,05	215,77	84 42	42,96	»
31 84	47,37	270,22	103 17	42,65	»
32 73	**50,65**	**322,12**			

On se rend compte de cette anomalie en se rappelant les conditions d'existence des deux hydrates les plus riches en eau du sulfate de sodium et du sulfate anhydre.

Au-dessus de 34°, il n'existe en solution que du sulfate anhydre dont la solubilité va en croissant de 3°,17 à 18° ou 17°. Au-dessous de cette température, le sel anhydre n'existe plus en présence de l'eau : à l'abri des poussières de l'air, il se transforme en sulfate à 7 molécules d'eau; si les poussières peuvent ensemencer la liqueur, il fournit du sulfate à 10 molécules d'eau. De son côté le sel à 7 molécules d'eau a une solubilité croissante depuis 0° jusqu'à 26°, température à laquelle il se déshydrate.

On peut donc constater une double loi de solubilité de 0° à 18°, une triple de 18° à 26°, une double de 26° à 34° et une loi unique de 34° à 103°,17, ainsi que le montrent les expériences de Lœwel (*Ann. de Ch. et Ph.* (3), 49, 32) reproduites ci dessous.

SOLUBILITÉ DES TROIS MODIFICATIONS DU SULFATE DE SODIUM (D'APRÈS LŒWEL)

TEMPÉRATURE	SEL ANHYDRE		SEL À 10 MOLÉCULES D'EAU		SEL À 7 MOLÉCULES D'EAU		
	100 parties d'eau dissolvent						
	Na^2SO^4	équivalant à $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Na^2SO^4	équivalant à $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Na^2SO^4	équivalant à $Na^2SO^4 + 7H^2O$	équivalant à $Na^2SO^4 + 10H^2O$
0°	»	»	5,02	12,16	19,62	44,84	59,23
10	»	»	9,00	23,04	30,49	78,90	112,73
15	»	»	13,20	35,96	37,43	105,79	161,57
18	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
20	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
25	51,53	337,16	28,00	98,48	52,94	188,46	365,28
26	51,31	333,06	30,00	109,81	54,94	202,61	411,45
30	50,37	316,19	40,00	184,09	»	»	»
34	49,53	302,07	55,00	412,22	»	»	»
40 15	48,78	290,00	»	•	»	»	»
45 04	47,81	275,34	»	»	»	»	»
50 40	46,82	261,36	»	»	»	»	»
59 79	45,42	242,89	»	»	»	»	»
70 61	44,35	229,87	»	»	»	»	»
84 42	42,96	213,98	»	»	»	»	»
103 17	42,65	210,67	»	»	»	»	»

Le sulfate de sodium est presque insoluble dans l'alcool absolu, et même dans l'alcool à 50° : il est soluble dans la glycérine, peu dans l'acide acétique. L'acide chlorhydrique le dissout abondamment, mais en le décomposant, avec un fort abaissement de température.

Nombre de solutions salines augmentent sa solubilité : par exemple, celles de sulfate, de nitrate, de chlorure de potassium, de sulfate de magnésium.

Sulfate acide de sodium, $NaHSO^4$. — Ce sel se produit par la réaction du chlorure de sodium et de l'acide

CHAPITRE VI

SULFATE DE SODIUM. — FABRICATION PAR L'ACIDE SULFURIQUE ET LES SULFURES

Généralités. — En parlant du traitement des résidus grillés des pyrites cuivreuses, nous avons signalé le grillage chlorurant qui fournit comme produit secondaire du sulfate de sodium. Ce procédé n'est pas neuf, car il fut opposé, en 1792, par la commission française à celui de Leblanc. Cependant, il n'entra pas alors dans le domaine de la pratique.

L'attention ne fut appelée de nouveau sur cette question que quand l'art métallique recourut aux grillages chlorurants : le traitement laissait dans le résidu une quantité considérable de sulfate alcalin qu'on essaya naturellement d'extraire et de vendre.

Le succès de la méthode métallurgique amena Longmaid à restaurer la méthode par le grillage, vers 1844. Cette étude rétrospective serait sans intérêt si ces tentatives ne pouvaient être considérées comme le prodrome du procédé de Hargreaves.

D'après Longmaid, on mélangeait des sulfures métalliques avec du sel marin, dans la proportion de 60 parties de sel pour 40 de soufre, et on jetait la masse dans un four à flammes à 4 soles, de façon à la faire progressivement passer de la plus froide à la plus chaude. Le produit extrait de cette dernière donne au lessivage un mélange de sulfate de sodium, de sel marin en excès et de chlorure de cuivre.

Longmaid précipitait le cuivre par le fer métallique, le sesquioxyde de fer par de la chaux, et tirait le sulfate de sodium par concentration et cristallisation des eaux-mères.

Ce procédé aurait exigé un grand soin pour le grillage, car il aurait fallu transformer d'abord tout le fer en sulfate de peroxyde, d'où la chaleur eût éliminé l'anhydride sulfurique qui, réagissant sur le sel marin, en présence d'un excès d'air, devant donner du chlore, et en présence d'air et de vapeur d'eau de l'acide chlorhydrique :

$$2FeS^2 + 8NaCl + 19O = 4(Na^2SO^4) + Fe^2O^3 + 8Cl,$$

$$2FeS^2 + 8NaCl + 4H^2O + 15O = 4(Na^2SO^4) + Fe^2O^3 + 8HCl.$$

Longmaid était obligé de faire passer son sel sur des soles progressivement plus chaudes, pour éviter la fusion du sel marin : c'était précisément une des principales difficultés de sa méthode et nous aurons à revenir sur ce point au sujet du procédé Hargreaves.

Ce procédé était intéressant quand il fut essayé parce qu'il donnait une utilisation des sulfures métalliques à une époque où on ne savait pas encore bien les griller, aussi fut-il essayé, pendant plusieurs années à l'usine de Saint-Helens (Lancashire). On finit par y renoncer parce qu'il ne donnait jamais une attaque complète du sel et qu'il fallait toujours terminer par un traitement à l'acide sulfurique. D'autre part, il fallait procéder à un lessivage pour séparer les composés métalliques et consommer du combustible pour obtenir le sulfate de sodium anhydre. Aussi ce procédé est-il abandonné depuis longtemps et ne présente-t-il d'intérêt que comme prototype d'une méthode moderne.

Somme toute, pendant très longtemps, on en est revenu à la méthode indiquée par Leblanc, consistant à attaquer le sel marin par l'acide sulfurique, et ce procédé est celui

que Glauber employait déjà pour obtenir l'acide chlorhydrique et qui lui fournissait, comme sous-produit, son *sal mirabile*. Mais quand, à la fin du XVIIIe siècle, le sulfate de sodium devint nécessaire pour fournir la soude artificielle, les relations d'importance des deux produits furent modifiées et l'acide chlorhydrique devint, pour longtemps, produit secondaire, le sulfate produit principal. Maintenant les relations sont inversées de nouveau, mais peut-être pas pour longtemps.

Naturellement, il fallut abandonner la méthode de Glauber et renoncer à ses cornues de verre que l'on n'emploie plus que dans les laboratoires : on commença a faire l'attaque dans des cylindres de fonte quand on se proposait de recueillir l'acide chlorhydrique, dans des bacs ouverts en plomb, quand on croyait pouvoir le perdre ; ces bacs étaient souvent chauffés par la flamme des fours à soude. Souvent ces bacs ne servaient qu'à préparer l'attaque qui s'achevait dans un four réfractaire.

Les appareils étaient au début assez petits, mais, quand l'industrie de la soude commença à prendre son essor en Angleterre, il fallut renoncer aux méthodes créées sur le continent et adopter des fours essentiellement différents.

La première fabrique anglaise fut créée par William Losh, à Walker ou Tyne vers 1815, sur l'emplacement d'une source salée : l'installation primitive, calquée sur les appareils français, comportait des bacs d'attaque en plomb où l'on traitait 100 kilogrammes de sel à la fois. Ces bacs étaient enveloppés de maçonnerie : l'acide sulfurique y arrivait lentement et l'acide chlorhydrique se dégageait librement dans l'atmosphère. Une fois l'acide introduit, on chauffait pendant deux heures, puis la masse était extraite et versée dans un vase de plomb où elle se solidifiait en un pain que l'on concassait pour le calciner et obtenir le sulfate. Le bac de plomb, malgré son usure

rapide, fut employé jusqu'en 1828, époque où on le remplaça par un four en briques ; il faut arriver à 1840 pour voir apparaître la cuvette de fonte encore employée aujourd'hui.

Toutefois l'ère de prospérité de la fabrication anglaise ne date que de 1823, année où l'on supprima l'énorme impôt qui frappait le sel et paralysait l'industrie naissante.

Dès lors, on renonça à l'emploi des cylindres, et jusqu'au moment où furent adoptés les fours mécaniques, l'opération industrielle de la fabrication du *sulfate* fut divisée en deux stades : l'attaque incomplète du chlorure de sodium par la totalité de l'acide nécessaire et la calcination complémentaire.

Dans la plupart des traités de chimie générale, on admet que, dans ces deux stades, il se produit deux opérations nettement distinctes :

Dans la *cuvette* on produirait le sulfate acide de sodium :

$$NaCl + SO^4H^2 = (NaHSO^4) + HCl$$

et dans la *calcine* le sulfate acide de sodium réagirait, sous l'influence de la haute température, sur une seconde molécule de chlorure de sodium pour former du sulfate neutre et dégager une nouvelle molécule d'acide chlorhydrique :

$$NaCl + NaHSO^4 = Na^2SO^4 + HCl.$$

La réalité ne correspond pas à cette explication simpliste : en définitive, on trouve généralement que, dans la cuvette, on a décomposé non pas 50 pour 100 du chlorure du sodium équivalent à l'acide introduit, mais 70 à 72 pour 100.

Cela provient de ce que l'on n'emploie pas de l'acide sulfurique monohydraté, mais de l'acide marquant au maximum de 55° à 60° B. Dans ces conditions une partie de

l'eau se dégage avec le gaz chlorhydrique, mais une autre partie persiste dans la masse et décompose le bisulfate en sulfate neutre et acide sulfurique :

$$2(NaHSO^4) = Na^2SO^4 + H^2SO^4 ;$$

ce dernier continue à réagir et l'on obtient finalement un mélange de sulfate neutre et de bisulfate.

On peut facilement vérifier ce phénomène en chauffant dans un tube de verre un mélange intime de bisulfate anhydre et de chlorure de sodium : pour une température donnée, assez basse, il ne se produit rien ; mais, si l'on fait intervenir un courant de vapeur d'eau, on constate un dégagement d'acide chlorhydrique. Ce point présente de l'importance en ce qui concerne le fonctionnement des fours mécaniques.

Le sel formé dans le premier stade de la réaction, consistant principalement en bisulfate, on conçoit que l'eau ne se dégage, pour la majeure partie, que dans la phase de calcination.

Les proportions relatives d'acide sulfurique et de sel varient légèrement suivant que le fabricant attache plus d'importance à la production de l'acide chlorhydrique ou à celle du sulfate.

Dans le premier cas, il préférera employer un léger excès de chlorure de sodium afin que son acide chlorhydrique ne soit pas souillé par l'acide sulfurique entraîné. Dans le second cas, il emploiera un léger excès d'acide sulfurique pour ne pas perdre de soude.

Matières premières pour la fabrication du sulfate. — On emploie naturellement, comme matières premières principales, le sel marin ou le sel gemme plus ou moins purs, et l'acide sulfurique ; mais on fait aussi entrer dans les mélanges des sulfates acides provenant d'autres fabrications, comme le résidu de la fabrication de l'acide azotique, les concrétions des chaudières des salins, etc.

Ces résidus ne jouent jamais le rôle principal ; on les ajoute au sel marin en tenant compte de l'acide sulfurique utilisable qu'ils contiennent.

Chlorure de sodium. — Le sel marin peut avoir diverses provenances et, suivant celles-ci, exercer sur l'allure et les résultats de l'opération, une influence qu'il est bon de connaître. Le *sel gemme* apporte souvent avec lui un certain nombre d'impuretés, principalement du gypse ou de l'anhydrite, ainsi que des sels de magnésium : c'est le cas des sels de Stassfurt : le sel gemme anglais est de plus souillé par du sesquioxyde de fer qui le rend impropre à la fabrication du *sulfate* pour verreries. Toutefois on peut trouver des sels gemmes assez purs pour être employés directement.

D'autre part, le sel gemme présente l'avantage de ne pas être hygroscopique, on est donc sûr de ne pas commettre d'erreurs dans les proportions relatives des matières premières à faire réagir. Par contre, il se laisse, à cause de cela même, difficilement mouiller par l'acide et a une tendance à tomber au fond de la cuvette sans être attaqué, surtout quand il est trop fin. On est donc obligé de le concasser et de le tamiser pour n'employer que les fragments de la grosseur d'un pois. Même à cet état, il est tellement compact qu'il se laisse moins facilement attaquer que le sel de chaudières ou le sel marin (1). Il faut

---

(1) Le même inconvénient se présente quand on veut attaquer le chlorure de potassium par l'acide sulfurique. Les cristaux très fins et très secs de ce sel flottent à la surface du bain et exigent un travail pénible de brassage que ne permet pas l'emploi de certaines cuvettes. On pare souvent à cet inconvénient en mélangeant le sel avant la charge avec 2,5 ou 3 pour 100 de sel marin hygrométrique ou, si l'on veut produire du sulfate de potassium très riche, en humidifiant préalablement le sel par une pulvérisation d'eau ou par de la vapeur détendue. La matière humide, rendue bien homogène par un pelletage ou un mélange mécanique, se prête mieux à l'attaque.

recourir à des brassages plus fréquents et plus soignés dans la cuvette, à moins qu'on ne travaille dans des fours mécaniques.

Quand on emploie le *sel des marais salants*, on s'adresse à la seconde qualité, celle qui se dépose dans les partéments à 27°-29° B : ce sel contient fort peu de sulfate de calcium, mais environ 1 pour 100 de sels magnésiens qui le rendent hygrométrique. Il est vrai que ce défaut disparaît en grande partie si la récolte a séjourné en tas pendant l'hiver, parce que la majeure partie des sels magnésiens se trouve entraînée par les infiltrations des eaux pluviales. Sous cette action, les petits cristaux de chlorure de sodium s'agglomèrent en gros grains qui conservent une certaine porosité et se laissent beaucoup mieux attaquer que ceux de sel gemme.

Le *sel de chaudières* est de beaucoup le plus facile à traiter à cause de son état physique. On emploie de préférence le gros sel en trémies, formé par l'évaporation en dessous de la température d'ébullition. Ces trémies, constituées par des cristaux accolés et peu cohérents, se laissent facilement pénétrer par l'acide, et rendent le travail moins pénible. Le sel de chaudière n'a qu'un inconvénient c'est d'être souvent impur et humide, ce qui est gênant pour le contrôle de la fabrication.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique employé est toujours celui des chambres, concentré soit dans des chaudières de plomb, soit dans la tour de Glover. Les impuretés contenues dans cet acide brut, ne sont pas nuisibles pour la fabrication du sulfate : le fer seul gênerait dans la fabrication du verre, aussi, pour cet emploi, renonce-t-on à l'acide du Glover. L'acide arsénieux ne reste pas dans le sulfate, mais passe dans l'acide chlorhydrique qu'il rend impropre à certains usages ; le sélénium est également entraîné. Les oxydes de l'azote sont en trop petite quantité pour être nuisibles.

La concentration de l'acide a une grande importance. Un acide marquant 58° à 60° est celui qui convient le mieux. Quand même les frais de concentration seraient nuls, on aurait tort de prendre un acide plus fort, le dégagement d'acide chlorhydrique deviendrait tumultueux, et la masse ferait prise avant d'être convenablement pénétrée.

Si l'on emploie de l'acide plus étendu, obtenu en mélangeant l'acide des chambres, à celui du Glover, tant qu'on ne descend pas au dessous de 56° ou 55° B, il n'a pas d'autre inconvénient que de ralentir l'opération et de fournir de l'acide chlorhydrique un peu moins concentré.

Mais on aurait tort de descendre au-dessous de la concentration minima de 55°; non seulement la durée de la réaction devient très longue, la condensation difficile et le degré de l'acide chlorhydrique faible, mais les cuvettes en fonte s'attaquent rapidement. Cependant il y a encore quelques fabriques anglaises qui emploient directement l'acide des chambres.

APPAREILS POUR LA FABRICATION DU SULFATE DE SODIUM

Fabrication dans les cylindres (fig. 14 et 15). — Cette fabrication ne semble être à employer que là où l'acide chlorhydrique est de beaucoup le produit principal : elle a complètement disparu en France et presque absolument en Angleterre ; d'après Lunge, on la voyait encore aux États-Unis il y a quelques années.

Ces cylindres ont $0^m,66$ de diamètre et $1^m,60$ de longueur, avec une épaisseur de 4 à 5 centimètres. Ils reçoivent, par charge, 160 kilogrammes de sel.

Dans le fond postérieur, qui est fixé par un mastic d'argile plastique et d'argile calcinée, est ménagé à la

partie supérieure un orifice circulaire, où on lute une allonge de verre ou de grès pour le dégagement des vapeurs. Le fond antérieur est mobile et enlevé après chaque opération pour le défournement : on le lute avec de l'argile ou quelquefois du plâtre. A la partie supérieure est un orifice pour l'introduction de l'acide sulfurique.

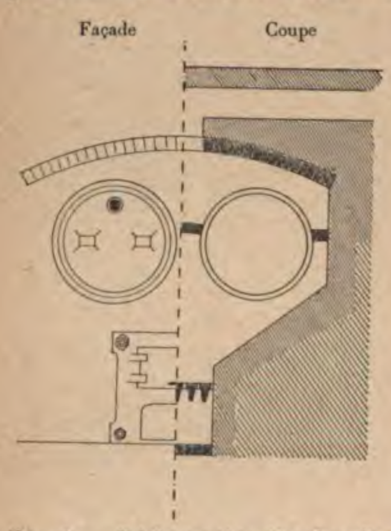


Fig. 14. — Fabrication du sulfate de sodium dans les petits cylindres.

Ces cylindres sont généralement établis par couples dans un fourneau, chauffé par un foyer unique dont les flammes, après s'être élevées entre les deux cylindres, redescendent pour arriver aux carneaux d'appel.

Pour éviter une attaque trop rapide de la fonte, on doit employer un acide assez concentré : généralement on ne descend pas au-dessous de 62° B. Dans ce cas, l'attaque débute spontanément à froid et l'on n'a besoin de chauffer que plus tard.

On reconnaît que l'opération est terminée quand l'allonge se refroidit : on abat alors le feu, on laisse la matière se solidifier et on enlève le couvercle antérieur à l'aide d'un crochet introduit dans l'ouverture ménagée pour l'introduction d'acide et suspendu à une poulie mobile devant la façade du fourneau. On brise avec des pinces le pain de sulfate, qui pèse de 180 à 184 kilogrammes et on le défourne. Ce produit n'est jamais du sulfate pur, il contient toujours soit un excès de sel marin, soit de

bisulfate : il ne peut être employé en verrerie, on doit le vendre aux fabricants de soude brute. C'est ce sulfate impur qu'on nomme, en Angletere *cylinder-cake*.

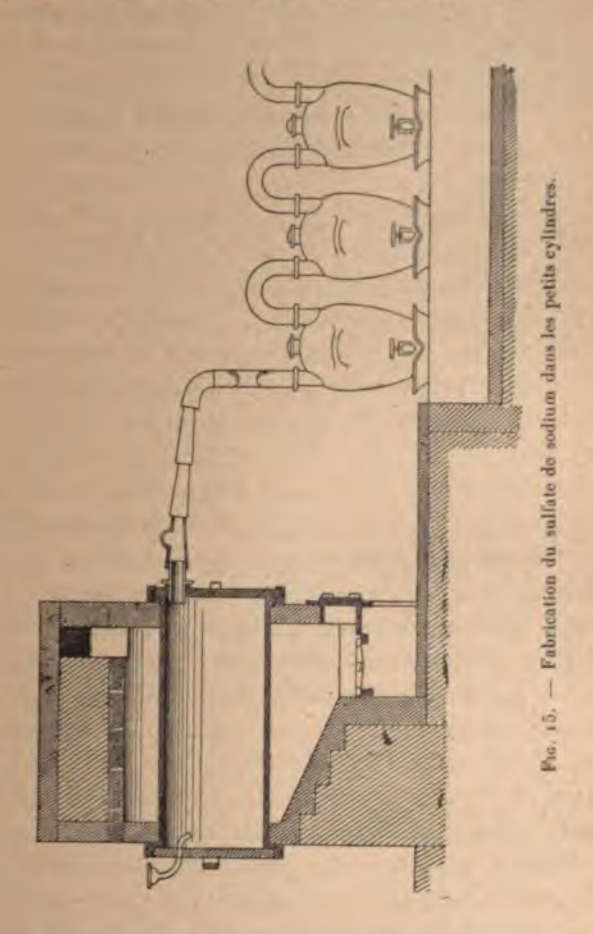


Fig. 15. — Fabrication du sulfate de sodium dans les petits cylindres.

Fabrication dans les fours à travail manuel. — Ces fours sont le plus généralement employés partout où l'on doit fabriquer le sulfate en grandes masses ; quels que soient leurs détails intérieurs on y distingue toujours deux

parties séparées, correspondant, l'une à la phase première de la décomposition, qui se produit à basse température, l'autre à la décomposition complète.

La première partie forme un espace entièrement clos et chauffé extérieurement ; on fait l'attaque dans des cuvettes généralement en fonte, parfois en plomb.

Pour la décomposition finale, on fait couler la masse semi-fluide de la cuvette et on l'étale sur la sole d'un four appelé la *calcine*.

Tantôt la masse s'y trouve directement en contact avec les gaz du foyer (*fours à flammes*), tantôt elle est renfermée dans une capacité chauffée extérieurement (*fours à moufle*) de façon que l'acide chlorhydrique dégagé ne se mélange pas aux gaz du foyer.

Ces deux types de fours donnent naturellement des résultats très différents au point de vue de la condensation de l'acide chlorhydrique.

On peut admettre, en effet, que, dans les fours à flammes, il passe, en moyenne, 60 à 80 volumes de gaz du foyer pour 1 d'acide chlorhydrique : c'est-à-dire que un mètre cube du mélange gazeux ne contient que 15 à 20 grammes d'acide (Schubart), tandis que les gaz dégagés du four à moufle en contiennent 600 grammes (A. Smith), tant qu'on n'ouvre pas les portes de travail. Par contre, les voûtes des moufles sont difficiles à maintenir étanches et l'on est exposé, à moins de dispositifs spéciaux, à des pertes d'acide.

Le dispositif général des fours dépend de l'importance de l'usine. C'est ainsi qu'on peut produire davantage dans un four à flammes que dans un four à moufle, surtout si la cuvette est pourvue d'un chauffage indépendant.

Dans les petites installations, on utilise généralement les gaz de la calcine pour chauffer la cuvette, ce qui procure une économie de combustible : mais, dans les grandes usines et principalement en Angleterre, on préfère avoir

un chauffage isolé pour la cuvette, afin de rendre le fonctionnement de chaque partie de l'appareil indépendant de celui de l'autre.

La quantité à produire journellement influe aussi sur les dimensions du four et de la cuvette et même sur les matériaux de celle-ci : les cuvettes en fonte permettent une production plus grande que les cuvettes en plomb, parce qu'elles peuvent contenir sans fatigue, des charges plus considérables.

Si le prix du combustible est élevé, on établit encore parfois la calcine et la cuvette à la suite du four à soude, mais la production du four est plus faible que par chauffage direct : ce procédé ne peut donc convenir que là où la main d'œuvre est peu coûteuse.

Le prix du combustible influe également sur la forme des fours : généralement, pour éviter que le sulfate fabriqué soit souillé par la suie, on brûle du coke dense sur la grille des fours à flamme, ce qui augmente sensiblement le prix de revient et force parfois à recourir aux fours à moufle : cependant, au moins avec certaines houilles, on peut constituer des mélanges qui sont pratiquement fumivores dans des foyers spéciaux. Par contre, ainsi que nous l'avons vu plus haut, il y a généralement une dépression dans les carneaux qui chauffent le four à moufle, et on est exposé à des pertes. On peut, il est vrai, recourir à des foyers brûlant sous pression.

Fours à flamme à cuvette en plomb. — Quand il s'agit de produire, dans les fours à travail manuel, un sulfate aussi exempt de fer que possible, comme pour les glaceries, on emploie souvent encore aujourd'hui des cuvettes en plomb, comme du temps de Leblanc. C'est ainsi qu'on obtient en Belgique du sulfate titrant moins de 0,007 pour 100 de fer.

Le prototype de ce genre de fours se trouve dans les *bastringues* de Leblanc (fig. 16 et 17), qui n'ont plus qu'un

intérêt historique et dont on comprend facilement la disposition d'après les dessins.

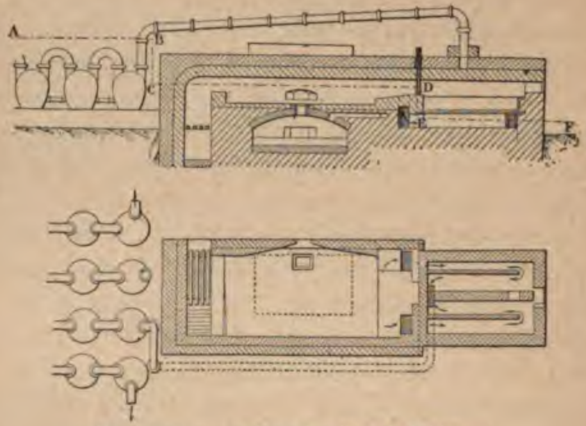


Fig. 16 et 17. — Fours à sulfate de Leblanc.

Des types plus perfectionnés employés en Belgique ont également disparu; nous ne nous y arrêterons donc pas.

Fours à moufle à cuvette en plomb. — Actuellement, les fours à cuvette en plomb sont des fours à moufle. La figure 18 représente, d'après Lunge, la construction d'un four établi à Ruysbroeck, près Bruxelles.

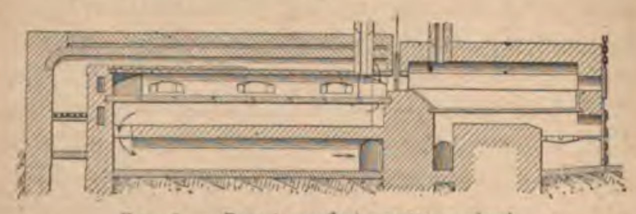


Fig. 18. — Four à moufle à cuvette en plomb

Les gaz du foyer circulent d'abord sur la voûte du moufle et dans une entre-voûte, tandis que des canaux s'ouvrant à l'extérieur refroidissent les parois du foyer et

les protègent contre l'usure. La flamme suit deux cheminées descendantes pour aboutir dans des carneaux qui circulent sous la calcine et s'échapper enfin par un carneau souterrain qui la conduit à la cheminée, ou bien, est dirigée, par une manœuvre de registres, sous la cuvette.

Les cuvettes sont en plomb épais de 20 millimètres et reposent sur des plaques de fonte supportées par des piliers en maçonnerie, et formant deux étages séparés par un vide de 50 millimètres pour protéger le plomb contre un coup de feu. La paroi de la cuvette contiguë au four forme un plan incliné pour faciliter le passage du contenu de la cuvette dans le four. En marche ordinaire, la cuvette et le four communiquent de façon que les gaz aillent ensemble à la condensation. On n'interrompt la communication que si l'on veut recueillir à part l'acide chlorhydrique de la cuvette qui contient moins d'acide sulfurique que celui de la calcine.

Le sulfate fabriqué est extrait par les portes de travail et tombe dans les chambres de refroidissement.

Ce four a pour dimensions : longueur $11^m,92$, largeur extérieure du four à calciner 5 mètres, grille $0^m,80$ sur $1^m,80$, hauteur de l'autel au-dessus de la grille, $1^m,80$. L'épaisseur des murs du foyer est de $0^m,60$. Le carneau régnant sur le four à moufle a $0^m,30$ de hauteur, la voûte extérieure a 500 millimètres d'épaisseur, avec un vide intérieur de 120 millimètres : la voûte du moufle est épaisse de 100 millimètres avec quelques renforts. La sole est épaisse de 80 millimètres, sauf en avant où elle atteint 100 millimètres. La longueur intérieure du moufle est de $5^m,94$, sa largeur $2^m,40$ et $2^m,80$ aux portes de travail, les piédroits ont 220 millimètres. La communication entre la cuvette et le moufle a 540 millimètres de hauteur, et 400 de largeur. La communication amenant les gaz sous la cuvette a 500 millimètres de côté. Les cuvettes ont

2^{m},40 de longueur au fond, 2^{m},80 en haut, 1^{m},80 de largeur et 440 millimètres de profondeur.

La production de ce four peut atteindre 5 000 kilogrammes de sulfate par 24 heures.

Ce dispositif résulte des exigences de la législation belge sur la condensation : mais avec un foyer aussi profond que celui qui est figuré et un tirage modéré, on pourrait fabriquer du sulfate pour glaceries dans un four à flammes.

Four à sulfate à cuvette en fonte. — L'emploi des cuvettes en fonte date de 1839 : elles affectent généralement la forme d'une calotte sphérique ayant un cercle de base de 2^{m},75 à 3 mètres à l'intérieur et une profondeur de 530 à 750 millimètres. L'épaisseur au fond atteint souvent 125 à 150 millimètres et se réduit à 50 ou 75 millimètres au bord. Le plus souvent cette cuvette est munie d'un rebord plat avec une bordure cylindrique, destiné à faire joint avec le couvercle.

Celui-ci consiste soit en une pierre siliceuse inattaquable par les acides, soit en une voûte indépendante que l'on peut enlever pour remplacer une cuvette usée sans perte de temps.

La fonte de la cuvette doit satisfaire à de nombreuses exigences : elle subit en effet des alternatives considérables de température : tantôt elle est en contact avec le sel froid, tantôt elle reçoit de l'acide chauffé au maximum à 100°, en fin d'opération, elle atteint le rouge naissant, pour repasser de suite par les mêmes alternatives : des croûtes salines doivent pouvoir déterminer des surélévations locales de température sans qu'elle se fende. La grande épaisseur qu'on lui donne pour qu'elle résiste à l'action de l'acide rend encore ces variations de température plus dangereuses. Enfin le métal doit, d'une part, résister extérieurement à l'action des gaz du foyer, d'autre part, intérieurement, à celle des acides. On comprend donc

qu'une cuvette ne peut avoir une durée indéfinie : on doit se déclarer satisfait quand elle a résisté 9 à 10 mois et fourni 2 500 tonnes de sulfate ; quelques-unes résistent jusqu'à un an et demi, comme on peut voir une cuvette fendue au bout de quelques jours. On s'aperçoit de cet accident par la chute du sulfate. Il y a des fondeurs qui ont la spécialité de la fabrication des cuvettes : ils emploient des mélanges de fontes dont ils gardent le secret. Il semble que ces mélanges contiennent de la fonte au bois et de la fonte au coke, sont riches en manganèse et pauvres en silicium. La coulée doit être faite de façon que tout le carbone soit à l'état combiné : on ménagera une forte masselotte pour éviter, autant que possible, les soufflures.

Il est clair que la durée des cuvettes dépend aussi essentiellement de la conduite du chauffage ; aussi vaut-il mieux avoir un foyer spécial pour la cuvette que d'utiliser la chaleur perdue du four ; pour plus de sûreté, dans le premier cas, on placera le foyer assez bas et on protègera le fond de la cuvette par une voûtelette crénelée contre le rayonnement direct du foyer (fig. 19 à 21).

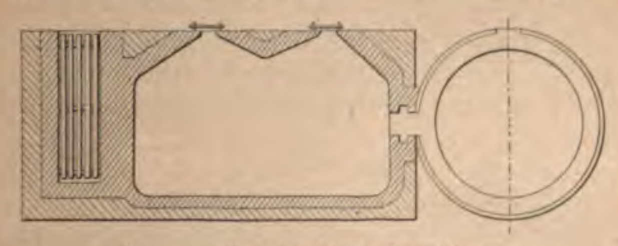


Fig. 19. — Four à cuvette en fonte (plan).

Il faut également que l'ouvrier prenne grand soin d'éviter la formation de croûtes adhérentes qui peuvent se détacher brusquement et qu'il surveille son feu de façon que le fond ne soit pas au rouge au moment du défournement et de la nouvelle charge, ce qui amènerait la rupture des meilleures cuvettes.

Quand on ne peut pas envoyer directement l'acide chaud du Glover au four, il convient de ménager un réservoir, servant de jauge, sur le trajet des gaz chauds pour échauffer la charge d'acide avant de la verser dans la cuvette. Cet acide ne doit d'ailleurs jamais couler sur la paroi de la cuvette, où il tracerait rapidement un sillon : on doit le faire tomber sur la masse de sel.

Fours à flammes. — On a employé autrefois en Angleterre des fours où une seule cuvette alimentait deux calcines, et où les gaz des calcines venaient passer sur la cuvette. On obtenait ainsi un travail très rapide ; par contre tout l'acide chlorhydrique était mélangé au gaz du foyer et l'on ne pouvait obtenir qu'un acide extrêmement étendu et à peine utilisable ; aussi ce type de fours est-il abandonné depuis longtemps.

Maintenant on sépare complétement les gaz de la cuvette et les gaz de la calcine et on les condense à part.

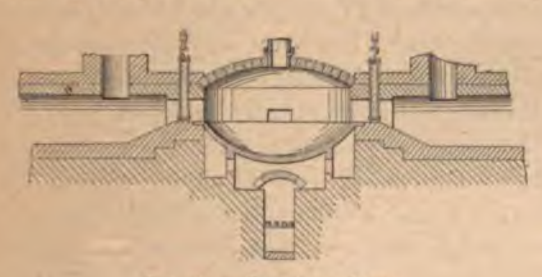


Fig. 23. — Four à 2 calcines.

Les figures 19, 20, 21 et 22, représentent un four à flammes moderne.

Dans la figure 23, une seule cuvette dessert deux calcines.

Dans les figures 19 à 22, la cuvette présente les dispositions indiquées ci-dessus et au sujet desquelles il n'y a pas à revenir. Dans le dessin elle est représentée à l'extrémité dufour, et la manœuvre se fait sur le côté. Il est

clair que, si le local le demande, on peut adopter toute autre disposition.

La calcine présente deux portes de travail fermées par des dalles réfractaires suspendues par une chaîne à des poulies. Sur les parois de chaque porte sont deux anneaux supportant un rouleau sur lequel l'ouvrier appuie les longues et lourdes spatules nécessaires à son travail. La cuvette a ses rebords interrompus devant la porte de chargement et devant le canal de communication avec la calcine. Ce canal est fermé pendant la marche par un registre suspendu à un balancier et consistant en deux plaques parallèles de fonte, entre lesquelles on jette du sel pour former un joint étanche et empêcher les gaz de la cuvette d'être appelés par le tirage de la calcine.

Parfois, au lieu que la porte de travail de la cuvette soit à angle droit avec la communication de la cuvette à la calcine, on la ménage en face de celle-ci. L'ouvrier est, dans ce cas, obligé de pousser devant lui la masse semi-fluide contenue dans la cuvette et de la soulever pour la faire passer dans la calcine. Le travail est plus pénible que dans les conditions représentées par le dessin.

Fours à moufle. — L'imperfection des méthodes de condensation a fait interdire en Belgique l'emploi des fours à flammes et a créé des difficultés en Angleterre aux industriels travaillant avec ce genre de fours. Il semble bien, d'après la théorie et l'exemple de nombre d'usines françaises, que les imperfections incriminées dépendent plus du mode de condensation adopté pour l'acide chlorhydrique que de la construction même des fours.

D'une discussion très longue et très documentée, Lunge (die Soda-Industrie, II. p. 159 et suivantes) paraît arriver, avec nous, à conclure que la plupart des avantages énoncés en faveur des fours à moufle ne sont pas absolument démontrés, au moins en ce qui concerne une meilleure condensation de l'acide chlorhydrique et un plus fort

degré de la solution de celui-ci. Nous ne voyons en leur faveur qu'une construction un peu plus économique des appareils de condensation, la possibilité d'employer un combustible quelconque pour le chauffage et peut-être une légère économie dans la consommation de l'acide sulfurique et une pureté un peu plus grande de l'acide chlorhydrique condensé.

Par contre les fours à moufle ont contre eux les inconvénients suivants :

Impossibilite de produire, à surface de sole égale, la même quantité de sulfate par 24 heures;

Entretien et réparations plus longs et plus coûteux;

Pertes possibles d'acide chlorhydrique par la cheminée.

Pour retirer des fours à moufle tout l'avantage possible, sans en avoir les inconvénients, on peut, soit prendre, comme suivant les brevets Deacon, (fig. 27) des foyers très enterrés de façon que les gaz de la combustion acquièrent, par eux-même, dans le foyer, une vitesse d'ascension assez grande pour que le tirage puissant d'une cheminée devienne inutile, soit se servir de gazogènes avec des entrées d'air, telles que les flammes développées chauffent toute la longueur du four, l'appel étant assez faible pour ne pas se faire sentir dans le moufle, malgré des fentes accidentelles. Avec ce dernier dispositif, on peut porter toute la longueur d'un long moufle à la température nécessaire, et activer les réactions en étalant la masse en couche très mince sur la surface chaude. Afin d'éviter les fausses rentrées d'air dans l'appareil de condensation, on peut d'ailleurs pratiquer les appels dans les parties surépaissies des pieds-droits, au lieu de disposer les tuyaux au travers de la voûte du moufle et de la voûte du four.

La voûte doit être aussi mince et aussi imperméable que possible. Pour cela, on la constitue en pièces réfractaires très minces, s'engageant l'une dans l'autre (fig. 26

et 25) par des joints à emboîtement aussi faibles que possible. Au voisinage du foyer, la voûte est doublée sur le tiers de sa longueur pour éviter les coups de feu. Sur toute la longueur, on la recouvre d'un enduit en terre réfractaire épais de 25 millimètres environ et imprégné de sel ou de sulfate de sodium, de façon à produire un enduit vitrifié imperméable aux gaz et suffisamment flexible. Les pièces employées n'ont souvent qu'une épaisseur de 3.5 à 5 centimètres.

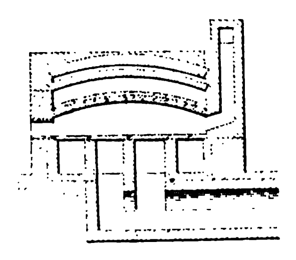


Fig. 24 — Four à moufle.

Pour activer les réactions, on fait parfois circuler les gaz sous la sole du four : dans ces cas, le plus souvent, ils circulent d'abord d'arrière en avant, puis d'avant en arrière entre des murettes qui limitent les carneaux et servent en même temps à supporter les dalles constituant la sole, dalles qui sont alors réduites à une épaisseur de 4.5 à 5 centimètres. Ces dalles doivent être en matériaux très résistants et constituées par des silicates très acides. Elles sont assemblées à mi-épaisseur. Ce dispositif est évidemment très favorable à une production intensive, mais exige l'emploi de matériaux de premier choix. De plus il faut que le sulfate, au sortir de la cuvette, soit déjà semi-solide afin qu'il ne puisse pas couler par les joints de la calcine et obstruer les carneaux, en causant de notables pertes de sulfate et d'acide.

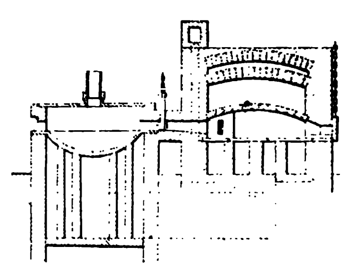


Fig. 25. — Four à moufle.

Malgré ces inconvénients, le four à moufle, corrigé

d'après les indications ci-dessus, semble se substituer en Angleterre aux fours mécaniques.

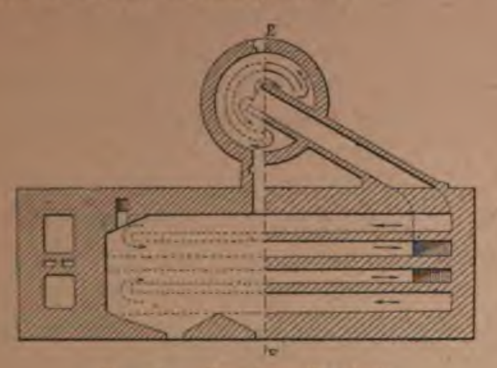


FIG. 26. — Four à moufle (plan).

Les figures 26 à 28 représentent un four à moufle alimenté par le côté, construit d'après ces principes. On voit un autre type de construction du dôme de la cuvette, qui consiste en une muraille circulaire et un couvercle en fonte. La cuvette est chauffée par les chaleurs perdues de la calcine.

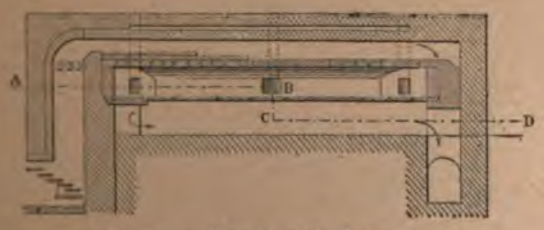


FIG. 27. — Four à moufle Deacon.

Travail dans les fours précédents. — Nous supposerons que l'appareil est en marche courante, et nous prendrons le travail au moment où la cuvette vient d'être déchargée.

L'ouvrier doit s'assurer qu'il ne reste pas de croûtes sur le métal de la cuvette ; autrement, pendant le court inter-

valle qui sépare la vidange de celle-ci et un nouveau chargement, les croûtes se solidifient et ne se laissent plus pénétrer par l'acide. Il en résulte une surchauffe locale qui peut amener la rupture du métal.

Le métal étant bien nettoyé, on laisse refroidir la cuvette; en tout cas, si elle est chauffée par les gaz de la calcine, on doit s'arranger pour qu'elle n'atteigne pas la température du rouge, sinon l'arrivée brusque de la charge de sel froid et humide et de l'acide pourrait altérer le métal et, tout au moins, déterminer un dégagement trop brusque du gaz chlorhydrique : dans ce cas le mélange acide déborderait et ruinerait la maçonnerie, en même temps que la condensation pourrait être incomplète.

Le plus souvent, le sel vient tel quel du magasin : si on l'introduit par la porte de travail, on doit s'attacher à le projeter au centre de la cuvette : quelquefois on le déverse d'en haut par une trémie ; dans ce cas, on fait l'introduction d'abord lentement pour ne pas saisir le métal, puis on peut aller très rapidement : ce mode d'opérer qui exige une disposition spéciale du couvercle de la calcine est un réel soulagement pour les ouvriers, en leur supprimant la fatigue du chargement : la masse de sel nécessaire à une opération est contenue dans une trémie en forme de pyramide renversée, fermée par un tampon conique : cette trémie, soulevée par une grue, est amenée au-dessus d'un trou de chargement ménagé dans le couvercle de la cuvette : alors on relève, avec précaution, le tampon et le sel coule dans la cuvette.

Dans les fours à flammes dont les dessins ont été donnés ci-dessus, les charges varient de 250 à 500 kilogrammes; cependant on voit parfois des charges de 700 ou 800 kilogrammes, comme dans les anciens fours Olivier (fig. 28) : quelques fours à moufle, à cuvette indépendante, ou à deux calcines pour une cuvette reçoivent des charges de 800 kilogrammes. En Angleterre, la charge des fours à

flammes oscille autour de 450 kilogrammes, celle des fours à moufle autour de 725 kilogrammes : sur le continent, on fait toutes les deux heures une charge de 300 à 400 kilogrammes.

Nous avons vu qu'on emploie le plus souvent de l'acide à 58°-60° B préalablement chauffé : on ne dépasse pas généralement la température de 100° afin d'éviter un dégagement trop brutal de vapeurs acides, ou bien il faut donner à la cuvette des dimensions inusitées.

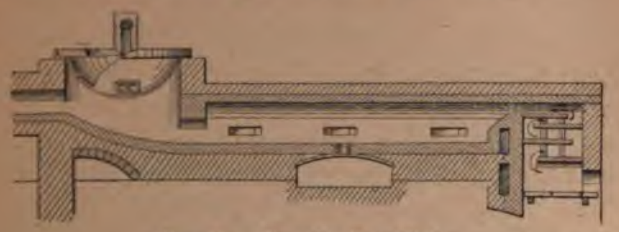


FIG. 28. — Four à sulfate Olivier.

Théoriquement, nous devrions employer deux molécules de chlorure de sodium ($NaCl = 58,46$) pour une d'acide sulfurique ($SO^4H^2 = 98$), soit 83,81 d'acide monohydraté pour 100 de sel pur, ou 107,44 d'acide à 60° B pour 100 de chlorure de sodium. Comme le sel employé titre environ 95 pour 100 NaCl, il faudrait donc mettre en œuvre 102,07 d'acide à 60° B, correspondant à 79,62 SO^4H^2.

Pour se tenir dans les conditions de la pratique, il faut employer un excès d'acide afin de tenir compte des pertes qui se font par volatilisation dans la calcine, surtout quand on travaille avec des fours à flammes.

Toutefois, on rencontre de légères variations dans les quantités employées, suivant le but qu'on se propose : s'il s'agit de faire du sulfate riche, c'est-à-dire de détruire tout le chlorure de sodium, on emploiera un léger excès d'acide, afin d'être sûr que le mélange est convenable, en tous les points de la masse, pour détruire tout le chlo-

rure de sodium. Aussi, dans nombre de grandes fabriques anglaises, emploie-t-on 81,5 à 82 pour 100 d'acide sulfurique monohydraté; quelques fabricants, se servant des fours à flammes, vont jusqu'à 82,5 pour 100 de sel, tandis que, dans les fours munis de moufles, on peut se limiter à 79,5-80,5 pour 100.

Si, au contraire, il s'agit de produire un sulfate exempt d'acide libre et un acide chlorhydrique plus pur, on réduit la charge d'acide de façon à laisser 1 à 2 pour 100 de chlorure de sodium non décomposé.

Dans les fabriques de produits chimiques, on jette dans la calcine le sulfate acide provenant de la fabrication de l'acide azotique : il faut naturellement tenir compte de la quantité d'acide libre ainsi introduite et se diriger d'après les indications du laboratoire : toutefois, comme ce sulfate est, le plus souvent, assez mal concassé, car il deviendrait pâteux si on le pulvérisait, tout son acide sulfurique libre n'est pas utilisé et il faut savoir, par expérience, quelle quantité on en perd. Au reste, vu l'état où l'on introduit ce sel, il est bon de n'en faire entrer que des petites quantités dans chaque charge.

Le plus souvent on commence à introduire l'acide avant que toute la charge de sel soit jetée dans la cuvette : on obtient ainsi un mélange plus homogène : toutefois on est exposé à des dégagements de vapeurs chlorhydriques par la porte de chargement : aussi quelquefois fait-on les deux charges successivement.

Une méthode qui semble recommandable consiste à avoir une cuvette correspondant à deux opérations de la calcine, de façon qu'il reste toujours une demi-charge dans la cuvette quand on vient de charger la calcine : on évite ainsi des variations trop brusques de température de la fonte : dans ce cas, la cuvette étant chargée à son maximum, et la calcine déchargée, on fait passer dans cette dernière, *à l'œil*, la moitié de la charge de la cuvette,

puis on introduit dans celle-ci la totalité de l'acide correspondant à une charge complète de la calcine et, en deux fois, la quantité de sel correspondante : la masse reste ainsi beaucoup plus fluide, l'attaque est plus régulière et plus complète et le métal est moins *saisi*. Cette méthode paraît très rationnelle et doit donner de bons résultats pourvu que la cuvette ne soit pas chauffée à une température telle que le gaz chlorhydrique dégagé entraîne une quantité sensible d'acide sulfurique.

Aussitôt que l'on fait couler l'acide, il convient, quand le dispositif le permet, de brasser le mélange pour le rendre bien homogène, et forcer l'acide à pénétrer dans la masse de sel, de façon à former une bouillie claire n'opposant nulle part de résistance à l'outil. A ce moment, il se produit un dégagement très considérable de gaz : et le tirage des appareils de condensation peut être insuffisant pour créer une dépression dans l'atmosphère du four : aussi prend-on, dans beaucoup d'usines, la précaution d'avoir la porte de travail percée d'un trou par lequel on fait passer le manche du rabot, et d'amasser derrière la porte une partie du sel de la charge suivante pour faire un joint à peu près étanche. La masse, soulevée par les bulles gazeuses, menace parfois de déborder, on évite alors un trop grand boursouflement en y projetant une matière grasse.

Quand le mélange est intime, on ramène le rabot en arrière, de façon que sa lame vienne toucher la porte, et l'on assure le joint de celle-ci avec du sel, ou avec un lut d'argile ou de chaux (1).

Ce premier travail terminé, on recommence à brasser tous les quarts d'heure et l'on pousse peu à peu le feu, si la cuvette a un foyer spécial.

Il convient de s'arranger pour que la charge de la calcine soit terminée avant que celle de la cuvette soit prête :

(1) Avec les sels des marais salants, ces précautions sont inutiles.

sinon celle-ci se prendrait en masse et collerait sur la fonte d'une façon irrémédiable : toutefois, il est bon de conduire le feu de façon que la calcine ne reste pas inoccupée : on atteint assez facilement ce résultat par l'emploi d'acide à 58° ou 60° B. Une opération de la cuvette dure donc environ une heure avec les fours à flammes, 2 heures à 2 heures et demie et parfois plus dans les fours à moufle.

On reconnaît que la réaction est poussée assez loin dans la cuvette quand on ne peut plus facilement pousser le rabot de çà et de là dans la masse sans éprouver une forte résistance. Dans les fours Olivier (fig. 22), on vérifie l'état du mélange avec une tige pointue en fer introduite par un trou de la porte de déchargement. On juge l'état de la charge d'après la résistance opposée au mouvement de la tige. Si la calcine est déchargée, on soulève la porte de communication, on ouvre la porte de travail, et on remplace le rabot par un autre qui épouse la forme du fond de la cuvette, et l'on pousse la matière dans la calcine.

A ce moment, la calcine doit être au rouge clair ; tout au moins, dans le cas des fours à moufle, la voûte doit atteindre cette température. Naturellement l'arrivée d'une charge fraîche refroidit fortement le four. Il faut donc pousser le feu. On étend la masse en couche mince sur la sole et on la laisse s'y dessécher ; tous les quarts d'heure on la retourne avec une longue spatule emmanchée à une tige de 25 millimètres de diamètre et de 4 mètres à $4^{m},50$ de longueur ou avec un râteau en fer. Cet instrument divise la masse et s'oppose à la formation de grumeaux. Pour faciliter le travail, on fait porter les outils sur les rouleaux fixés devant les portes dont il est question ci-dessus.

Si l'on a laissé se former des grumeaux, il faut les écraser avec la spatule.

Dans les fours à flammes, il faut surveiller attentivement la masse qui est dans les parties voisines de l'autel pour

éviter qu'elle arrive à la température de fusion : il convient donc de la retourner fréquemment et de la renouveler. Le danger de fusion est surtout grand quand la masse contient un excès de sel marin. Naturellement la fusion est moins à redouter dans les fours à moufle qui sont moins chauds.

On considère l'opération comme terminée dans la calcine quand on ne voit plus se dégager de vapeurs en remuant la masse et quand celle-ci est arrivée sensiblement au rouge clair, sans atteindre la fusion. Cependant le dégagement d'acide chlorhydrique n'est pas absolument terminé ; aussi, pour éviter de répandre dans l'atelier et au voisinage des fumées désagréables et nuisibles, prend-on souvent la précaution de faire tomber la masse dans une *cave* ménagée sous la sole du four où l'on la laisse refroidir pendant l'opération suivante : cette cave communique par un carneau spécial, avec une cheminée ou avec les tours de condensation (fig. 22).

Pour éviter la production de vapeurs trop abondantes dans le magasin à sulfate, on doit prendre la précaution de recouvrir les matières chaudes venant des fours par une couche de sulfate froid.

L'analyse est nécessaire pour vérifier si le sulfate est convenablement préparé. Toutefois l'odeur des vapeurs dégagées peut déjà servir d'indication : ces vapeurs consistent, en effet, presque exclusivement en anhydride sulfurique si l'opération a été poussée jusqu'au bout : il se dégage au contraire des fumées d'acide chlorhydrique, beaucoup plus suffocantes, s'il reste du sel marin.

Un bon sulfate doit être en grains aussi fins que possible, d'un jaune très clair et sans grumeaux. S'il y a des grains rouges, c'est que le ferri-sulfate blanc a été surchauffé et transformé en sesquioxyde. La couleur jaune citron clair disparait par le refroidissement.

Un bon sulfate doit contenir moins de 1 pour 100

d'acide libre et de 0,5 pour 100 de chlorure de sodium, sinon le travail dans la calcine n'est pas assez soigné ou le chargement est défectueux.

Fours à sulfate mécaniques. — Le travail des fours à sulfate est très pénible pour les ouvriers : d'une part, il est impossible de s'opposer à un dégagement de vapeurs acides par les portes de travail de la cuvette et de la calcine : ces vapeurs se condensent sur la sueur qui couvre le corps des ouvriers et causent des démangeaisons très pénibles : aussi, bien que très payés, les *sulfatiers* sont-ils généralement les plus mauvais ouvriers des fabriques de produits chimiques. Quand le temps est lourd et humide et le tirage insuffisant, l'atelier des fours à sulfate est enveloppé de nuages de vapeurs acides qui se répandent dans tout le voisinage. On ne peut protéger les fours, et les pièces de la toiture qu'en les imprégnant de goudron.

On conçoit que, dans ces conditions, on est à la merci du bon vouloir des ouvriers, qui se savent nécessaires et difficiles à remplacer.

Aussi a-t-on cherché, depuis longtemps, à remplacer le travail manuel par celui d'appareils mécaniques. Cependant le premier appareil qui ait donné des résultats satisfaisants, ne remonte qu'à 1875, c'est celui de Jones et Walsh ; il fut modifié par les auteurs en 1877. Ce four a une sole circulaire en fonte de 4 mètres à $4^m,80$ de diamètre, munie d'un rebord vertical ; la sole tourne sur des galets et est entraînée par un mouvement d'engrenages. Au centre, est un arbre vertical fixe, portant deux bras dirigés suivant des rayons, à 60° l'un de l'autre supportant des rateaux en fonte : quelquefois ces rateaux sont suspendus à la voûte. A l'extérieur de la sole est une collerette qui tourne dans une rigole circulaire remplie de sable de façon à former un joint hermétique.

La sole est recouverte d'une voûte qui porte d'un côté

une communication avec le foyer et du côté opposé une cheminée pour l'évacuation des gaz.

On reproche à ce four une grande irrégularité dans le dégagement de l'acide chlorhydrique.

Dans les derniers types, la vidange se fait par le centre en soulevant un obturateur.

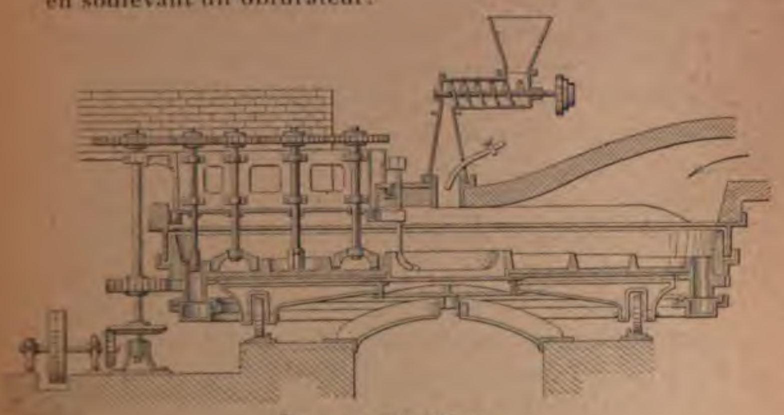


Fig. 29. — Four Mactear.

Le four mécanique de Mactear a été breveté en 1879; il est aussi à sole tournante; mais il est à production continue (fig. 29). La sole en tôle porte en son milieu une capsule en fonte, tandis que tout le restant est recouvert d'un briquetage en pièces réfractaires cuites dans le goudron. Dans cette garniture sont ménagées trois rigoles concentriques : à l'extérieur de la troisième est un compartiment en fonte pour la sortie du sulfate. Ce compartiment se prolonge par un canal annulaire en fonte qui plonge dans une rigole circulaire où tombe le sulfate, et et qui forme un joint hermétique : de cette rigole, le sulfate est poussé dans un récipient placé sous le centre et d'où on l'extrait de temps à autre.

Dans la capsule du milieu, on fait arriver d'une façon uniforme et parfaitement continue le sel et l'acide sulfurique. L'acide vient d'un réservoir à niveau constant par

un tuyau qui débouche au fond de la capsule. Le sel, contenu dans une trémie, est entraîné par une vis sans fin actionnée par un excentrique. L'arbre moteur commande également par engrenages quatre arbres verticaux portant de forts agitateurs en fonte, parfois habillés de pièces réfractaires, qui tournent dans les rigoles annulaires de la sole et brassent constamment le mélange. Ces arbres traversent une plaque de fonte qui interrompt la voûte du four en cet endroit. Des deux côtés de ce mouvement, sont deux gros tuyaux de fonte, ou de maçonnerie, par où s'échappent les vapeurs produites.

Ce four produit 1 000 kilogrammes de sulfate à l'heure. Malgré le mélange des gaz du foyer avec l'acide chlorhydrique, ce corps se condense très complètement, à cause de la régularité de son dégagement. Le chauffage est généralement fourni par un gazogène et la présence de la vapeur d'eau favorise la condensation.

On peut avec ce four avoir du sulfate ne contenant que 0,5 pour 100 de chlorure de sodium et 0,8 pour 100 d'acide libre (SO^3) : on produit à volonté du sel en grains très fins pour la fabrication du verre, et du sel plus dense, mais exempt de grumeaux fondus, convenant parfaitement à la production de la soude.

L'usage donne la composition suivante pour du sulfate produit au four Mactear :

Sulfate de sodium	97,40
Chlorure	0,08
Acide sulfurique	1,00
Sesquioxyde de fer	0,08
Alumine	0,06
Sulfate de calcium	0,97
Sulfate de magnésium	0,03
Insoluble dans l'acide chlorhydrique	0,02
Eau	0,30

Pour conduire un four Mactear, il faut un ouvrier sulfatier, et un mécanicien pour trois fours.

Voici, d'après une communication de Mactear, les dépenses comparées par tonne de divers types de fours pour 1881.

	FOUR A FLAMME DE NEWCASTLE		FOUR A MOUFFLE DE GLASCOW		FOUR MACTEAR
Main-d'œuvre		3fr,62		3fr,70	1fr,46
Coke	218k à 13fr les 1000k	3 31	228k à 15fr les 1000k	3 44	3 37
Houille	132k à 4fr,30 les 1000k		508k à 6fr,88 les 1000k		
Vapeur		»		»	0 62
Réparations		1 88		1 88	1 15
Intérêt et amortissement à 20 pour 100		0 62		0 89	0 80
					7fr,40
Acide chlorhydrique économisé		»		»	1 25
		9fr,43		9fr,91	6fr,15

Il faut dire que les chiffres ont été rectifiés, séance tenante, par Carey qui a établi qu'avec ses fours à moufle, la main d'œuvre n'était que 3 fr. 59, la dépense de houille (à 5 francs par tonne) 1 fr. 75, les réparations 0 fr. 67, l'intérêt et l'amortissement 0 fr. 52, soit en tout 6 fr. 53 et non 9 fr. 91.

Quoi qu'il en soit le four Mactear, paraît supérieur au four Jones.

D'après le service de l'inspection des fabriques de soude (rapport de 1891), les fours à moufle avec surpression dans les carneaux se substitueraient progressivement aux fours mécaniques en Angleterre, parce qu'ils fournissent de l'acide chlorhydrique plus concentré.

Rendements de la fabrication. — Théoriquement à 100 parties de chlorure de sodium pur correspondent 121,36 de sulfate de sodium. A l'usine d'Aussig, on compterait, d'après Lunge, que le sel à 99 pour 100 de Neu-

Stassfurt fournit 120 de sulfate : ce résultat doit plutôt être un chiffre théorique de comparaison, car il est inadmissible qu'on ne perde que 0,05 par infiltration dans le massif du four, poussières, etc.

Si nous prenons comme types moyens les nombres suivants :

	SEL		
	2e QUALITÉ de la Méditerranée	DE STASSFURT qualité moyenne	DU CHESHIRE
$NaCl$	94,212	98,020	93,16
$MgCl^2$	0,377	0,138	0,11
Na^2SO^4	»	»	»
K^2SO^4	»	0,305	»
$MgSO^4$	0,506	0,237	0,13
$CaSO^4$	0,621	0,888	1,01
H^2O	4,201	0,412	5,45
Matières insolubles. .	0,030	»	0,15

on trouve les rendements théoriques suivants :

115,969   120,561   114,487

En admettant que le sulfate contienne 1 pour 100 d'acide SO^4H^2 libre et 0,5 pour 100 de sel non attaqué, ces rendements deviendraient :

116,44   121,05   114,95

En pratique il est très rare que l'on arrive à ces nombres diminués de 3 unités : le plus souvent on trouve un écart d'au moins 4 unités.

La dépense théorique d'acide sulfurique monohydraté, dans les trois cas précédents serait, en admettant les mêmes hypothèses sur la constitution du sulfate :

79,97   82,94   78,92

En réalité, sur 100 parties d'acide mis en œuvre, on

en perd, par volatilisation, 2 dans le travail des fours à moufle, 4,5 à 5 dans le travail des fours à flammes. Comme l'acide employé titre d'habitude 78 pour 100 de monohydrate, on arrive donc aux consommations moyennes suivantes dans un bon travail :

Fours à moufle. .	104,62	108,50	103,24
— à flammes. .	107,92	111,93	106,50

En ce qui concerne les dépenses de combustible, il est impossible de les fixer théoriquement, car on ne peut guère estimer les pertes par rayonnement du four, et l'obligation de brûler du coke en gros morceaux sur la grille rend très incertain le volume d'air passant dans le foyer : on ne peut donc fournir que des indications tirées des phénomènes physiques et chimiques mêmes qui donnent un aperçu fort éloigné des véritables besoins industriels.

La transformation du chlorure de sodium en sulfate acide de sodium et acide chlorhydrique gazeux se traduit par la formule :

$$\begin{array}{cccc} NaCl & + H^2SO^4 = & NaHSO^4 & + HCl \\ +97,3 & +193 & +268 & +22 ; \end{array}$$

il y a donc une différence de 0,3 qui indique qu'il faut légèrement chauffer pour produire la réaction.

Quant à la transformation totale entre produits à leur état et acide chlorhydrique gazeux, elle se traduit par :

$$\begin{array}{cccc} 2NaCl & + H^2SO^4 = & Na^2SO^4 & + 2HCl \\ +194,6 & +193 & +326,4 & +44 \end{array}$$

d'où résulte une différence de 17,2 C.

Nous trouvons donc que pour transformer 117 kilogrammes de chlorure de sodium en 142 kilogrammes de sulfate de sodium il nous faut fournir 17 200 calories.

Mais, d'autre part, les 98 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté ont apporté avec eux 30 kilogrammes d'eau qui ne s'élimineront qu'à la température de 500°

environ : l'acide chlorhydrique devra être porté à 400° en moyenne, et le sulfate de sodium à 600° au moins. Nous pouvons accepter comme chaleurs spécifiques moyennes : du sulfate, 0,232, de l'acide chlorhydrique gazeux 0,19 ; l'eau passant de 17° liquide à 500° vapeur absorbera 812 calories : nous arrivons ainsi à trouver :

		Calories.
Chaleur nécessaire pour transformer 117 kil. de sel en 142 de sulfate de sodium.		17 200
Échauffement du sulfate de sodium.	142 × 0,232 × 600.	19 766
Échauffement du gaz chlorhydrique.	73 × 0,19 × 400.	5 548
Échauffement de la vapeur d'eau. .	30 × 812	24 360
Travail mécanique pour le dégagement du gaz ?. . . .		626
		67 500

Or, dans la pratique, on ne peut guère admettre que le charbon industriel produise plus de 3 500 calories, à cause de l'excès d'air qu'on est obligé de laisser passer dans les meilleurs foyers : nous arrivons donc à trouver que le minimum de dépense est notablement au-dessus de 19 kilogrammes de bon coke pour 142 kilogrammes de sulfate, soit 136 kilogrammes de combustible pour 1 000 kilogrammes de sulfate formé. En réalité la dépense théorique est encore un peu plus forte puisque nous n'avons pas tenu compte de la chaleur de combinaison de l'eau avec l'acide sulfurique mis en œuvre; il nous faudrait majorer les chiffres du tableau ci-dessus de 7 000 calories environ, ce qui porterait notre dépense de combustible à 150 kilogrammes.

Ce nombre doit forcément être, dans la pratique, notablement majoré, car nous devons tenir compte du rayonnement des fours et, surtout, de l'énorme quantité d'air qui pénètre par les portes de travail pendant toute l'opération. Nous ne devons donc pas nous étonner quand nous voyons indiquer par Lunge, que, dans une bonne fabrique anglaise, chauffant sa cuvette par un foyer spé-

cial la consommation de combustible atteignait 150 kilogrammes de houille et 230 kilogrammes de coke par opération. La consommation de houille indiquée par Mactear ne présente rien d'exagéré.

A côté de cela, certains fours, probablement surmenés, comme cela arrive généralement en Angleterre, donnent des consommations atteignant jusqu'à 38 et 40 kilogrammes pour 100 kilogrammes de sulfate.

Lunge indique, d'après son expérience personnelle, une dépense de 12 kilogrammes de houille et 14,3 de coke. L'auteur ne peut donner de renseignements sérieux, n'ayant travaillé qu'avec le vieux type de fours Olivier qui est partout abandonné.

En ce qui concerne le travail manuel, on peut admettre que, pour les fours où la cuvette n'a pas de foyer indépendant, il suffit de deux ouvriers par poste.

Dans les fabriques anglaises, où l'on cherche à obtenir le maximum de production, on attache généralement un homme au service de la cuvette ; il a à s'occuper de la charge du sel, de celle de l'acide et de l'allure du foyer de la cuvette. La calcine occupe un ouvrier chef et un aide qui fait le transport du sel au magasin. Dans ces conditions, deux hommes, par poste, suffisent au service d'un four à moufle recevant 5 charges de 750 kilogrammes de sel. Si l'on travaille avec des fours à flammes, ils doivent desservir, dans le même temps, 12 charges de 400 à 500 kilogrammes. Ils sont d'ailleurs, en Angleterre, payés d'après la quantité de sulfate fabriqué. Il faut convenir que dans le Lancashire le sulfate est bien mauvais.

CHAPITRE VII

FABRICATION DU SULFATE DE SODIUM PAR LE PROCÉDÉ HARGREAVES ET ROBINSON

Historique. — Nous avons vu que l'on a cherché, dès la fin du siècle dernier, à produire le sulfate de sodium en calcinant les pyrites mélangées de sel dans un four à réverbère.

Ce n'est que beaucoup plus tard qu'on songea à produire directement l'anhydride sulfureux et à le faire réagir avec l'air sur le chlorure de sodium. Brooman (1857) en Angleterre, Merdach (1858) en France, brevetèrent ce procédé. Mais, par suite de mauvaises dispositions des appareils, ces essais fort intéressants aboutirent à des insuccès.

La question fut reprise en Angleterre par Hargreaves et Robinson. Leur premier brevet date du 6 janvier 1870. Dans leur quatrième brevet du 4 juillet 1871, on trouve établis les points importants sur lesquels repose le procédé actuel. Simple contre-maître dans une usine de produits chimiques, Hargreaves, grâce aux connaissances chimiques qu'il avait acquises par ses lectures dans ses moments de loisirs, a pu créer presque de toutes pièces ce procédé élégant qui a ramené à 4 francs environ le prix de revient du sulfate de sodium : son associé Robinson, co-propriétaire d'une importante usine métallurgique, n'est intervenu que par l'apport de son savoir de constructeur et d'un capital nécessaire.

Comme Plattner, Hargreaves avait reconnu qu'en présence du chlorure de sodium, l'anhydride sulfureux et l'oxygène humide sont capables de se combiner à la température de 450° pour former du sulfate de sodium et dégager de l'acide chlorhydrique :

$$SO^2 + O + H^2O + 2NaCl = Na^2SO^4 + 2HCl$$

Cette réaction est très simple, mais la description de l'appareil montrera à quelles difficultés pratiques se heurtèrent les inventeurs et même quelle audace il leur fallut pour réussir.

Dans leur brevet de juillet 1871, ils mirent en évidence les points suivants :

1° Les gaz doivent se mouvoir de haut en bas, afin de parer à des irrégularités de fonctionnement : en effet, il est à peu près impossible, dans des appareils de grandes dimensions, que toutes les parties soient portées à la même température : les parties les plus chaudes tendent à donner aux gaz un mouvement ascensionnel plus rapide, si le mouvement général se produit de bas en haut : lors donc qu'il peut se produire une réaction exothermique entre ces gaz et les corps solides, comme à une circulation plus rapide, amenant dans l'unité de temps un poids plus grand de gaz, correspond une réaction plus énergique, la température tend toujours à s'élever d'avantage et à exagérer une différence initiale faible. Au contraire, si le mouvement général est descendant, les parties chaudes tendent à retarder le mouvement de chute, par suite, les parties froides reçoivent relativement plus de réactifs gazeux, leur température s'élève donc et le régime général tend à s'uniformiser.

2° Pour assurer un échauffement uniforme de tout l'appareil, il faut le construire en métal (en fonte dans le cas actuel), et opérer également le chauffage en forçant les gaz du foyer à circuler de haut en bas.

3° L'opération doit être méthodique, les gaz des fours à pyrite arrivant sur la masse à peu près transformée en sulfate, et le sel neuf étant présenté aux gaz les plus épuisés.

Théorie du procédé. — La réaction est lente et n'est complète qu'autant qu'il y a un grand excès de réactifs gazeux : si donc l'on ne ménage par une longue colonne de sel marin, il reste beaucoup d'anhydride sulfureux mélangé à l'acide chlorhydrique. Il convient, par suite, d'offrir aux gaz des fours le sulfate presque complètement formé et d'épuiser peu à peu leur action sur du sel marin de plus en plus pur. On arrive ainsi à ne laisser dans les gaz sortants qu'une dose d'anhydride sulfureux aussi faible qu'à la sortie des chambres de plomb, un peu d'oxygène et naturellement un grand excès d'azote, ainsi qu'un peu de vapeur d'eau.

Comme les gaz des fours contiennent de l'anhydride sulfurique qui déterminerait la production de bisulfate de sodium, si la température le permettait, il faut pouvoir porter le sulfate, avant la fin de la réaction, à une température suffisante pour empêcher cette formation, mais cependant incapable d'amener la fusion du sel marin ou du sulfate ; il convient donc de se maintenir à une température minima de 500°, suffisamment éloignée de celle de 772° admise pour la fusion du sel marin, et de 860° admise pour la fusion du sulfate neutre de sodium. Quant au sel fraîchement chargé, il convient de le porter, soit par la chaleur des gaz, soit par un chauffage extérieur au moins à 400°, limite inférieure de la réaction.

De même que dans la fabrication de l'acide sulfurique, il faut ménager dans le mélange gazeux un léger excès d'oxygène. On peut donc mener les fours à pyrite comme pour le travail habituel : on prend toutefois quelques précautions contre le refroidissement des gaz.

La vapeur d'eau ne peut pas être introduite à part dans

l'appareil de réaction, ainsi qu'on le fait pour la fabrication de l'acide sulfurique : on détermine le mélange soit dans le canal des gaz, soit dans le four même. On a proposé au début, de l'injecter sous la grille du four, mais on y a renoncé par ce qu'on risque de déterminer ainsi une chute de tirage, et de produire de l'hydrogène sulfuré pouvant donner lieu à une sublimation de soufre : en tout cas, il en résulte un refroidissement. Afin de laisser aux gaz toute leur chaleur acquise dans le four, on prend la précaution de surchauffer la vapeur. On en introduit assez pour qu'il en reste de 45 à 50 grammes par mètre cube dans les gaz chargés d'acide chlorhydrique. Au lieu de la dépense théorique de 127 kilogrammes d'eau pour 1 000 de sulfate, on est ainsi amené à dépenser pratiquement 200 kilogrammes.

Si nous recherchons les quantités de réactifs gazeux entrant en jeu pour la production de 1 000 kilogrammes de sulfate, nous partirons des deux relations théoriques :

$$8NaCl + 4SO^2 + 4O + 4H^2O = 4(Na^2SO^4) + 8HCl ;$$
$$2FeS^2 + 15O = Fe^2O^3 + 4SO^2 + 4O .$$

Il faudra donc pour 1 000 kilogrammes de sulfate mettre en œuvre $1\,000 \times \frac{64}{142} = 450^{kgr},70$ d'anhydride sulfureux, représentant $157^{mc},03$, et introduire dans les fours $\frac{1\,000 \times 15 \times 16}{4 \times 142} = 422^{kgr},52$ d'oxygène représentant $295^{mc},47$ d'oxygène auxquels correspondent

$$295,47 \times \frac{79.20}{20,80} = 1\,125^{mc},08 \text{ d'azote.}$$

Si nous admettons que tout l'anhydride sulfureux est utilisé et que les gaz non absorbables contiennent à la sortie de l'appareil 5 pour 100 d'oxygène, nous trouvons

qu'il faut introduire un supplément d'oxygène représenté par :

$$x = 0{,}05\left(1\,125{,}08 + x\frac{100}{20{,}80}\right),$$

d'où $x = 56^{mc},39$,

correspondant à $213^{mc},73$ d'azote.

Le cinquième de l'oxygène théoriquement nécessaire est resté dans les fours sous forme d'oxyde de fer : il entre donc dans l'appareil Hargreaves $1\,000 \times \frac{16}{142} = 109^{kgr},86$ d'oxygène, soit $76^{mc},82$, plus $56^{mc},39$, soit en tout $133^{mc},21$ ou $190^{kgr},49$.

Le poids pratique d'eau employée représente à 0° $\frac{200}{0{,}806} = 248^{mc},14$.

Il entre donc dans l'appareil Hargreaves :

	Kilos.	Mètres cubes.	Pour 100 en vol.	Grammes par mètre cube.
Anhydride sulfureux	450,70	soit 157,03	8,47	241,5
Oxygène	190,49	133,21	7,13	102,0
Azote	1 661,54	1 338,81	71,74	901,0
Vapeur d'eau	200,00	248,14	11,66	107,2
	2 522,73	1 866,19	100,00	

Si la réaction est complète, une molécule de SO^2 est intégralement remplacée par deux molécules de HCl, il a disparu deux atomes d'oxygène et une molécule d'eau ; les gaz à la sortie de l'appareil ont donc pour composition :

	Kilos.	Mètre cube.	Pour 100 en vol.	Grammes par mètre cube.
Acide chlorhydrique	513,38	soit 313,76	17,43	285,2
Oxygène	80,64	56,39	3,13	44,8
Azote	1 681,54	1 338,81	74,39	934,3
Vapeur d'eau	73,24	90,87	5,05	40,7
	2 348,80	1 799,83	100,00	

Si l'on tient compte de ce que les gaz doivent avoir à l'entrée au moins 500° et à la sortie environ 450, on voit que, par tonne de sulfate, il faut mettre en mouvement au moins 5 300 mètres cubes de gaz.

En pratique, on ne trouve pas une teneur aussi élevée en acide chlorhydrique à cause des rentrées d'air inévitables.

Les réactions dans un appareil Hargreaves sont nettement exothermiques. Dans le four à pyrite, la réaction est :

$$2FeS^2 + 11O = Fe^2O^3 + 4SO^2$$
$$2 \times 28,8 \qquad 191 \qquad 4 \times 71,6$$
$$= 57,6 \qquad\qquad = 286,4$$

il y a donc par molécule d'anhydride sulfureux formé dans le four un dégagement de $\frac{191 + 286,4 - 57,6}{4}$ calories soit. 104,95

Dans la production du sulfate de sodium, nous avons :

$$2NaCl + H^2O + O + SO^2 = Na^2SO^4 + 2HCl$$
$$2 \times 97,3 \quad 59 \qquad 71,6 \qquad 326,4 \quad 2 \times 22$$
$$= 194,6 \qquad\qquad\qquad\qquad = 44$$
$$\underbrace{\qquad 325,2 \qquad} \qquad \underbrace{\qquad 370,4 \qquad}$$

Il y a donc mise en liberté de. 45,20

TOTAL. . . . 150,15

Or les gaz sortants, ont, pour 1 000 grammes de sulfate produit, la capacité calorifique suivante, en admettant la composition déterminée théoriquement ci-dessus :

	Grammes.	Chaleur spécifique.	Produit.	
Acide chlorhydrique.	513,38	0,1845	94,7	petites calories.
Oxygène.	80,64	0,2175	17,5	
Azote.	1 681,54	0,2317	389,6	
Vapeur d'eau. . . .	73,24	0,4805	35,2	
			537,0	

A 0m,37 au-dessus du fond est disposée une grille en plusieurs pièces reposant sur des chevalets articulés que l'on peut abattre pour faire le déchargement.

Dans l'axe se dresse un pilier creux en fonte, de 25 centimètres de diamètre qui traverse la grille et dont le poids se reporte sur un massif en maçonnerie. En haut, ce pilier porte une collerette qui sert d'appui aux deux moitiés du couvercle : il traverse ce couvercle et s'élève à 0m,60 au-dessus : il est fermé par une simple plaque. Outre son rôle de support, ce tube permet d'observer la température intérieure et, en cas de nécessité, de refroidir l'intérieur par une arrivée d'air froid. Dans les dispositifs récents, Hargreaves emploie dans ce but, plusieurs piliers creux.

Le couvercle porte un grand nombre de tubulures de chargement venues de fonte avec lui, et est consolidé par des nervures extérieures.

La maçonnerie du massif s'élève au-dessus du niveau du couvercle, de façon qu'on puisse entretenir sur celui-ci une couche isolante formée de sel : on emploie ce corps de préférence à tout autre pour éviter toute introduction d'impuretés dans la charge. Autrefois, le couvercle était protégé contre le rayonnement par une plaque de fonte sous laquelle circulaient les gaz d'un foyer. Ce procédé, dont l'installation était très compliquée, à cause des nombreux joints à ménager autour des tubulures d'emplissage, est abandonné aujourd'hui.

Pour la mise en route de l'appareil, il faut le chauffer : à cet effet, on ménage, dans la devanture du massif, entre deux cylindres contigus, des fourneaux dont le foyer et le cendrier sont garnis de portes bien jointives : les gaz de ces foyers s'élèvent dans une cheminée placée en arrière, et aboutissent dans un espace maçonné entourant tout le cylindre, et ménageant autour de lui une gaine de 0m,15 de largeur : ils redescendent dans cette gaine et vont se perdre dans un carneau général d'appel courant

dans le bas du massif. L'intervalle entre ce mur circulaire et la façade est rempli de cendres ou d'argile mélangée de sciure de bois qui, en se carbonisant, constitue une masse poreuse et très peu conductrice. Dans les grands appareils récents et bien dirigés, cette installation ne sert que pour la mise en route : on peut ensuite murer les fourneaux.

Les gaz des fours à pyrite sont amenés par un tuyau de fonte, de $0^m,80$ de diamètre, qui court dans l'épaisseur du massif entre les deux rangées de cylindres, et est complètement entouré de cendres pour éviter tout refroidissement. Devant chaque cylindre il en part une tubulure qui peut le mettre en communication avec une tubulure correspondante du cylindre noyée également dans le massif. La communication peut être établie ou supprimée par la manœuvre de deux vannes plates venant poser sur des rebords dressés. En plus, dans la partie de raccord, on peut manœuvrer, à la main, par un trou de bras, une plaque de fermeture plane en fonte qui repose sur un cadre incliné et bien dressé.

Nous avons vu qu'on force les gaz à se mouvoir de haut en bas à l'intérieur de chaque cylindre. D'autre part, si nous amenions les gaz riches des fours sur du sel frais, la réaction serait tellement intense que le sel arriverait à la température de fusion. C'est ce danger qui oblige à faire un travail méthodique.

Les gaz presque épuisés sont amenés au contact du sel frais : ils attaquent immédiatement la surface et y forment rapidement une croûte de sulfate de sodium, plus compacte que le sel marin, qui s'oppose à une pénétration et, par suite, à une réaction trop rapide. Ce n'est donc que peu à peu, et à mesure que l'on fait réagir sur les prismes salins des gaz de plus en plus riches en anhydride sulfureux que l'attaque se produit et s'exerce sur le noyau resté intact.

[illegible] descendent [illegible] par [illegible] le plus [illegible] en bas, sous [illegible] au-dessous [illegible] par la [illegible] dans le haut [illegible] jusqu'à ce qu'ils [illegible] par une [illegible] décrite, du [illegible] en communication [illegible] qui règne dans [illegible] au-dessous du massif.

[illegible] en créant une grande différence [illegible] entre les fours à [illegible] et les cylindres Har-greaves [illegible] puissance ascension-[illegible] dans l'étude des fours à [illegible] que cet appel est [illegible] contrarié dès que les gaz [illegible] les chemins sinueux dans le sens [illegible] les réactions amènent des élévations de [illegible] objections que nous avons faites acquiè-[illegible] plus grande importance. Il faut donc recourir [illegible] mécanique. L'appareil qui parait le mieux [illegible] moment qu'il faut créer une dépression [illegible], est le ventilateur Root (Root's blower), construit par Thwaites et Carbutt à Bradford. Ce ventilateur doit être établi entièrement en métal, et les gaz doivent lui être fournis à une température telle qu'il n'y ait pas danger de condensation, sinon il serait rapidement mis hors d'usage. On doit donc prendre toutes précautions à ce point de vue, mais, en même temps, employer des paliers et des arbres refroidis par un courant d'eau pour s'opposer à tout grippement.

Il est clair que le moteur qui actionne ce ventilateur doit être un appareil très robuste, car il y aurait grand danger à laisser les réactions s'arrêter ; au reste, l'ap-

pareil moteur peut être très rustique puisque toute la vapeur d'eau qu'il fournit peut être surchauffée pour rentrer dans le travail chimique. On n'a donc pas à chercher une machine très économique, mais une machine capable de résister aux influences des émanations de l'usine, et de pouvoir, malgré ces conditions éminemment défavorables, desservir l'appareil sans arrêts. Si l'on fait le calcul de la vapeur d'eau nécessaire à un moteur convenable et de l'eau nécessaire aux réactions chimiques, on reconnaît de suite que l'appareil le plus rustique est de beaucoup le plus approprié à ce travail.

Fonctionnement de l'appareil Hargreaves. — Autant que possible, on charge les plaquettes de sel dans le dernier cylindre aussitôt qu'elles sortent du séchoir : puis les ouvertures de chargement sont soigneusement closes et les registres sont disposés de façon que ce cylindre se trouve en queue de la série. L'allure et la production d'un appareil varient avec la nature du sel employé. Un grand cylindre, ayant $5^m,50$ de diamètre et $3^m,70$ de hauteur, produit 57 tonnes de sulfate quand on charge avec un mélange de 70 parties de sel de chaudières et 30 parties de sel gemme, et seulement 48 tonnes quand on emploie uniquement du sel de chaudières pour la production du sel dit *raffiné* : c'est-à-dire que, dans le pemier cas, une tonne de sulfate correspond à $1^{mc},5$ et dans le second à $1^{mc},78$. De plus l'opération demande, en moyenne, 3 semaines dans le premier cas et 4 dans le second ; à quoi il faut ajouter trois jours pour refroidissement, vidange et remplissage, de sorte qu'un appareil des dimensions indiquées ci-dessus et à 10 cylindres ayant 879 mètres cubes de capacité, produit journellement, en moyenne, 23,75 tonnes avec le premier mélange et seulement 15,5 tonnes avec le second. En d'autres termes, pour la production journalière d'une

gaz des fours doivent être à une température supérieure à 500°, sinon le bisulfate qui tendrait à se produire aux dépens de l'anhydride sulfurique contenu dans les gaz, pourrait, grâce à sa fusibilité, agglomérer tout le contenu du cylindre.

On reconnait qu'un cylindre *fort* est achevé par l'analyse des gaz et en prélevant des échantillons par des trous d'homme. Tant que l'attaque n'est pas suffisante, le sel est rougeâtre, à cause de la présence de sesquioxyde de fer qui ne s'attaque qu'après la transformation complète du chlorure de sodium en sulfate. On trouve toujours quelques fragments rouges, même dans les usines les mieux dirigées : il convient de les éliminer.

Lunge donne les analyses suivantes :

	USINE FRANÇAISE TRAVAILLANT LE SEL GEMME			USINE ANGLAISE TRAVAILLANT UN MÉLANGE de 70 parties de sel de chaudière et 30 de sel gemme
SO^4Na^2	91,00	92,00	93,20	96,83
NaCl	0,05	0,03	traces	0,28
SO^4H^2	0,62	0,88	0,37	0,30
$CaSO^4$	3,21	3,40	2,99	1,44
$MgSO^4$	1,41	1,42	1,43	»
Al^2O^3	0,17	0,14	0,18	0,20
Fe^2O^3	0,37	0,16	0,25	0,13
$Fe^2(SO_6)^3$	»	»	»	0,03
Insoluble dans HCl	0,91	1,08	1,19	0,79
H^2O	2,10	0,75	0,30	»
	99,84	99,86	99,91	100,00

Le sulfate Hargreaves n'empruntant pas de fer aux outils, on peut préparer du sulfate pour ainsi dire exempt de ce métal par l'emploi de sel marin pur : c'est ainsi que la plupart des glaceries du Lancashire ont substitué

au sulfate fait dans les cuvettes en plomb le sulfate Hargreaves *raffiné*, c'est-à-dire fait uniquement avec du sel de chaudières.

Le rendement du soufre dans l'appareil Hargreaves donne lieu à des appréciations assez différentes : dans une usine où l'on a su résoudre toutes les difficultés du procédé et où l'on ne craint pas le sulfate rouge, on peut produire jusqu'à 430 kilogrammes de sulfate à 97 pour 100 de soufre réellement brûlé ; c'est-à-dire existant dans les gaz à l'état d'anhydride sulfureux.

Le rendement théorique étant :

$$\frac{100 \times 142}{32 \times 0,97} = 457,2$$

il n'y aurait qu'une perte de 5,90 pour 100 dont une partie est dûe à la petite quantité d'anhydride sulfureux qu'il faut laisser dans les gaz pour éviter la production du chlore, et le restant dû à la production de bisulfate de sodium.

Dans les très grandes usines, il est clair que le procédé Hargreaves doit l'emporter sur l'ancienne méthode. La fabrication de l'acide sulfurique, puis son action sur le sel marin, demande beaucoup plus de place, des ouvriers plus exercés et un contrôle plus grand que le traitement direct. Dans le procédé Hargreaves on ne dépend plus du bon vouloir des ouvriers sulfatiers, mais uniquement de l'intelligence et de l'attention du chimiste chargé du contrôle de la marche. Les résidus de fabrication sont les mêmes, mais le nitrate de sodium est économisé : la dépense de houille est également plus faible. Le sulfate est plus pur et l'on peut employer, au moins en partie, le sel gemme au lieu de sel de chaudières. Si, même, on emploie uniquement du sel de chaudières, on peut livrer le sulfate aux glaceries sans raffinage.

La condensation de l'acide chlorhydrique est bien

rendue difficile par la dilution de ce gaz dans une grande masse d'azote et l'excès d'oxygène, mais, par contre, la parfaite régularité de la température et du dégagement est très favorable à l'allure des condenseurs. A l'usine d'Hautmont, on obtient, d'après Lunge, un acide ayant 20° à 21° B, mais le plus souvent on en est loin et l'on se contente de recueillir un acide convenable pour la fabrication du chlore, titrant, sur le continent, de 17° à 19° B. En Angleterre on se borne à avoir des acides marquant 15°,5 à 16° B ; par contre la condensation est si parfaite qu'on arrive, sans difficulté, à ne laisser que 0,1 de grain par pied cube (229 milligrammes par mètre cube) ce qui est largement en dessous des exigences de la loi.

En ce qui concerne les réparations et l'entretien, la comparaison est tout à l'avantage du nouveau procédé.

Par contre, le procédé Hargreaves ne convient ni aux petites usines, ni même aux usines moyennes, car nous avons vu que ses avantages croissent avec la grandeur des appareils. On lui reproche également qu'en cas d'arrêt il ne reste que des matériaux sans valeur.

Malheureusement ce procédé est arrivé trop tard ; à peine avait-il pu faire ses preuves que la méthode de Leblanc pour la fabrication de la soude était entravée par la méthode à l'ammoniaque : dès lors les fabricants eurent à hésiter avant d'engager de gros capitaux dans une industrie qui pouvait être appelée à disparaître à plus ou moins brève échéance. On conserva donc assez généralement les chambres de plomb et les fours : ces derniers permettaient d'obtenir de l'acide chlorhydrique à plus haut degré ; quant aux chambres, une grande partie de leur production passa à la fabrication des engrais à mesure que le débouché de la soude se fermait.

Il existe cependant en Angleterre assez de batteries Hargreaves pour fournir journellement 200 tonnes de sulfate.

CHAPITRE VIII

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — INCONVÉNIENTS DES FUMÉES INDUSTRIELLES

Historique. — Les anciens savaient déjà traiter l'or contenant de l'argent en le chauffant avec du sel marin et du vitriol ou de l'alun, ce qui déterminait un dégagement d'acide chlorhydrique.

Au moyen âge, les alchimistes arabes connaissaient l'eau régale : mais la solution pure de l'acide chlorhydrique ne fut obtenue que par Basile Valentin au xve siècle: il donna à cette solution le nom vulgaire qu'elle a conservé jusqu'à nos jours, *esprit de sel*. Libavius au xvie siècle la prépara par l'argile calcinée avec le sel, Glauber au milieu du xviie siècle dit encore que c'est l'acide le plus coûteux et le plus difficile à préparer. C'est lui qui découvrit la préparation de ce corps par le sel marin et l'*huile de vitriol*, mais il tint le procédé secret. Il savait que l'acide chlorhydrique est un gaz ; mais c'est Priestley qui le recueillit le premier sur le mercure et décrivit ses propriétés.

A partir de la fin du xviiie siècle, l'acide chlorhydrique a été obtenu en quantités croissantes, puisque sa production accompagne forcément celle du sulfate de sodium : malheureusement pendant longtemps les applications industrielles de ce corps ne se sont pas développées dans la même proportion que celles du sulfate de sodium, et on se contentait de le perdre. Les plaintes,

provoquées par cet état de choses dans le voisinage des usines, ont amené le législateur à intervenir comme nous le verrons plus loin.

Propriétés de l'acide chlorhydrique. — On rencontre l'acide chlorhydrique libre ou en dissolution dans les émanations volcaniques et dans certaines rivières qui proviennent de régions volcaniques.

On sait que l'acide chlorhydrique peut se former synthétiquement par l'union directe du chlore et de l'hydrogène à volumes égaux sous l'action de la lumière.

La chaleur de formation de l'acide chlorhydrique gazeux est pour la molécule $HCl = 36,5 + 22$ calories à 15° et $+ 26,0$ à 2 000. Une molécule d'acide gazeux dégage avec 2 molécules d'eau liquide $+ 11,6$ calories, avec 6,5 d'eau $+ 16,5$ calories avec 8 molécules $+ 17,4$ calories.

L'acide chlorhydrique gazeux est facilement transformé en un liquide ayant pour densité 0,908 à 0° et 0,835 à 15°,85 : ce liquide a, d'après Ansdell, les pressions suivantes :

DEGRÉS	ATMOSPHÈRES	DEGRÉS	ATMOSPHÈRES
4	29,8	33,4	58,85
9,25	33,9	39,4	66,95
13,8	37,75	44,8	75,20
18,1	41,80	48,0	80,80
22,0	45,75	49,4	84,75
26,75	51,00	50,56	85,35

La température critique est 51°,25.

Le gaz chlorhydrique est décomposé partiellement vers 1 500°.

Ce gaz est très avide d'eau et se condense avec la vapeur d'eau contenue dans l'air en produisant un nuage. Il se dissout avec un fort dégagement de chaleur, comme

nous l'avons vu ci-dessus. Il peut même se dissoudre dans l'eau de cristallisation de certains sels comme le borax, les sulfates de magnésium et de sodium.

La solution aqueuse est incolore à l'état de pureté, mais des traces de chlorure ferrique ou de chlore suffisent pour la colorer. A l'état concentré elle fume à l'air.

D'après Roscoe et Dittmar, à la température de 0°, 1 gramme d'eau absorbe les poids d'acide chlorhydrique G suivants sous les pressions P :

P	G	P	G	P	G
millimètres	grammes	millimètres	grammes	millimètres	grammes
60	0,613	300	0,738	800	0,831
100	0,657	400	0,753	900	0,844
150	0,686	500	0,782	1 000	0,856
200	0,707	600	0,800	1 100	0,869
250	0,724	700	0,817	1 200	0,882

Inversement, sous la pression de 760 millimètres, 1 gramme d'eau dissout le poids G_1 d'acide chlorhydrique, aux températures T.

T	G_1	T	G_1	T	G_1
degrés C	grammes	degrés C	grammes	degrés C	grammes
0	0,825	24	0,700	44	0,618
4	0,804	28	0,682	48	0,603
8	0,783	32	0,666	52	0,589
12	0,762	36	0,649	56	0,575
16	0,742	40	0,633	60	0,561
20	0,721	»	»	»	»

En ce qui concerne la densité des solutions d'acide chlorhydrique, nous donnerons la table la plus récente, due à Lunge et Marchlewski qui s'applique à l'acide pur :

elle peut donner des chiffres trop élevés de plusieurs centièmes pour l'*acide des fours* qui contient de l'acide sulfurique, du sulfate de sodium, du chlorure de fer, etc.

Cette table a été établie pour la température de 15°.

Les corrections à apporter pour les observations faites à une température différente de 15° sont indiquées dans la table précédente :

La chaleur spécifique des solutions d'acide chlorhydrique à diverses concentrations est d'après Hammert :

TAUX POUR 100 de HCl	CHALEUR SPÉCIFIQUE	TAUX POUR 100 de HCl	CHALEUR SPÉCIFIQUE
32,37	0,6260	18,30	0,7502
28,18	0,6602	12,50	0,8132
25,37	0,6797	6,53	0,8983
23,82	0,6895	4,8	0,9310

La solution concentrée d'acide chlorhydrique dégage, quand on la chauffe, du gaz et de la vapeur d'eau et s'affaiblit par l'ébullition jusqu'à ce que la densité tombe à 1,101 et que le mélange contienne 20,17 HCl contre 79,82 H^2O (Bineau), ce qui correspond exactement à la formule $HCl,8H^2O$: elle bout alors à 110° et distille sans altération.

Inversement, une solution étendue se concentre par l'ébullition jusqu'à ce qu'elle arrive à la même composition limite.

Roscoë et Dittmar ont vérifié ce fait pour une pression barométrique très voisine de 760 millimètres, sauf que la teneur en acide de la solution qui distille sans altération est 20,24 pour 100.

Mais en faisant varier la pression, ils ont observé que, si elle est plus basse, l'acide limite est plus fort, et que,

si elle est plus haute, il devient plus faible, ainsi que le montre le tableau suivant :

PRESSION	HCl POUR 100	PRESSION	HCl POUR 100	PRESSION	HCl POUR 100
mètres		mètres		mètres	
0,05	23,5	0,8	20,2	1,7	18,8
0,1	22,9	0,9	19,9	1,8	18,7
0,2	22,3	1,0	19,7	1,9	18,6
0,3	21,8	1,1	19,5	2,0	18,5
0,4	21,4	1,2	19,4	2,1	18,4
0,5	21,1	1,3	19,3	2,2	18,3
0,6	20,7	1,4	19,1	2,3	18,2
0,7	20,4	1,5	19,0	2,4	18,1
0,76	20,24	1,6	18,9	2,5	18,0

Il ne peut donc être question ici d'une combinaison définie, comme le pensait Bineau, nous rencontrons simplement un cas particulier, assez fréquent d'ailleurs, qui se présente chaque fois que le mélange de deux liquides solubles l'un dans l'autre en toutes proportions a, pour une température déterminée, une tension inférieure ou supérieure à celles de ses deux constituants. La question mérite d'être étudiée.

Imaginons que nous ayons déterminé, pour une série de températures progressivement croissantes, les tensions de vapeurs des mélanges d'eau et d'un corps volatil soluble dans l'eau, et que nous ayons construit pour chaque température la courbe des tensions obtenues à mesure que le mélange devient plus concentré.

Il est très rare que ces tracés se réduisent à une ligne droite réunissant les tensions maxima de l'eau et du corps dissous, supposés isolés, pour la température considérée.

Imaginons d'abord que le tracé soit représenté par une courbe ascendante depuis l'eau jusqu'au corps pur considéré (fig. 36).

Supposons que, par un artifice quelconque, nous puissions maintenir notre mélange à température constante et à l'état de vapeur saturée, en présence d'un excès de liquide, dans une sorte de cylindre à parois solides, mais clos par un piston parfaitement étanche et parfaitement mobile. Si nous exerçons une traction sur notre piston, de façon à augmenter le volume de l'espace clos, il va évidemment se produire de la vapeur aux dépens du liquide : la vapeur produite ne peut pas avoir une pression supérieure à celle de l'atmosphère ambiante, sinon l'équilibre supposé n'aurait pas été stable et le piston serait indéfiniment poussé en avant : si l'équilibre était stable, il faut que, la traction supprimée, le piston tende à revenir en arrière, c'est-à-dire que la nouvelle pression soit inférieure à la pression primitive qui faisait, par hypothèse, exactement équilibre à la pression extérieure.

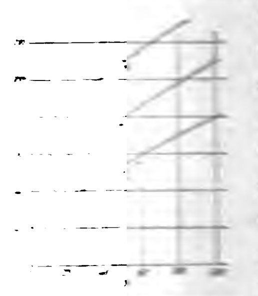


Fig. [illegible]. — Schéma des courbes des tensions de vapeurs d'un mélange de deux liquides.

Appelons t la tension du liquide mixte, avant notre intervention, p le taux pour 100 en poids du corps dissous dans l'eau, t' et p' les valeurs correspondantes après notre intervention, nous aurons $t' < t$ et puisque la courbe est ascendante, par hypothèse, il en résulte $p' < p$.

Désignons par E la quantité d'eau existant dans le liquide, par C la quantité du corps dissous, par e et c les poids émis en vapeurs, nous traduirons l'inégalité précédente par

$$\frac{C}{C+E} > \frac{C-c}{C+E-e-c},$$

d'où il est facile de déduire,

$$\frac{C}{C+E} < \frac{c}{c+e},$$

c'est-à-dire que le mélange resté liquide va en s'appauvrissant, quand on le force à émettre des vapeurs à température constante.

Comme les courbes de pressions vont en s'élevant avec la température considérée, il en résulte que, si nous distillons sous pression constante, nous devrons voir progressivement s'élever la température du liquide, à mesure que nous l'appauvrirons.

Inversement, si la pression décroît d'une façon continue quand le mélange se concentre, le résidu ira en s'enrichissant et la température en s'élevant.

Mais si la pression passe par un maximum ou un minimum pour une température déterminée, nous arriverons à trouver forcément que pour ce maximum on a la relation

$$\frac{C}{C+E}=\frac{c}{c+e},$$

c'est-à-dire que le mélange passe inaltéré quand il correspond exactement aux conditions de pression maximum ou minimum : il n'y a donc là aucune relation chimique forcée, mais simplement une relation fortuite.

Dans le cas où la courbe des tensions passe par un maximum, les vapeurs s'enrichissent quand on part de l'eau pour aboutir à un mélange déterminé pour une pression donnée, s'appauvrissant ensuite, et la température d'ébullition présente un minimum pour le mélange passant à composition fixe sous une pression déterminée.

Si la courbe des tensions passe par un minimum, c'est précisément l'inverse qui se produit ; nous tombons dans le cas considéré.

Mais le maximum ou le minimum varient avec la pression sous laquelle se fait l'évaporation ou l'ébullition. En thèse générale, dans le premier cas le liquide s'enrichit d'autant plus que la pression est plus élevée ; dans le second cas, il s'appauvrit.

C'est ce que nous observons quand nous étudions l'acide chlorhydrique.

D'après Bineau, l'acide chlorhydrique concentré émet à 15° des vapeurs acides, riches en acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il atteigne la teneur de 25,2 pour 100 d'acide, correspondant à la formule $HCl + 6H^2O$ et à la densité 1,128. Si l'on fait passer de l'air dans une solution chlorhydrique, une partie de l'acide se vaporise en même temps que de l'eau, et, suivant la température que l'on maintient, il reste un liquide d'acidité déterminée qui, dès lors, se vaporise sans altération. Le tableau suivant, dû à Roscoë et Dittmar, indique les richesses limites pour chaque température, sous la pression de 760 millimètres.

TEMPÉRATURE	HCl POUR 100	TEMPÉRATURE	HCl POUR 100	TEMPÉRATURE	HCl POUR 100
degrés		degrés		degrés	
0	25,0	35	23,9	70	22,6
5	24,9	40	23,8	75	22,3
10	24,7	45	23,6	80	22,0
15	24,6	50	23,4	85	21,7
20	24,4	55	23,2	90	21,4
25	24,3	60	23,0	95	21.1
30	24,1	65	22,8	100	20,7

Ainsi, l'acide chlorhydrique qui, sous une pression donnée, distille sans altération en prenant une température déterminée, est identique à celui qui, sous la pression ordinaire, reste sans altération, en présence d'un courant d'air sec, à la même température : c'est du reste ce que montre la table suivante :

PRESSION	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION	TAUX POUR 100 de HCl	TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE dans un courant d'air	TAUX POUR 100 de HCl
mètres	degrés		degrés	
0,10	61-62	22,8	62	22,9
0,21	76-77	22,1	77	22,2
0,30	84-85	21,7	85	21,7
0,38	91	21,3	91	21,4
0,49	97	20,9	98	21,1
0,62	103	20,6	»	»

Propriétés chimiques. — L'acide chlorhydrique est un acide très énergique qui, même à une très grande dilution, rougit fortement le papier de tournesol.

Il attaque et dissout la plupart des métaux avec formation de chlorures et dégagement d'hydrogène ; tous les métaux attaqués par l'acide sulfurique étendu, le sont par l'acide chlorhydrique : le plomb qui résiste à l'acide sulfurique étendu est très vite corrodé par l'acide chlorhydrique chaud, dès qu'il est un peu concentré : il ne peut donc servir à faire des réservoirs ou des canalisations pour l'acide chlorhydrique.

Cet acide dissout presque tous les oxydes en donnant des chlorures : son action est surtout intéressante pour nous quand il est en présence d'oxydes supérieurs, comme ceux du manganèse, du plomb, du chrome, de l'azote, etc. Dans tous ces cas, l'oxygène en excès, mis en liberté par la formation du chlorure stable dans les conditions de l'expérience, réagit sur l'hydrogène de l'acide chlorhydrique en excès pour donner de l'eau et il se forme du chlore. C'est sur cette réaction que reposait, jusqu'à ces derniers temps, la préparation du chlore ; c'est elle aussi qui donne à l'eau régale ses propriétés dissolvantes.

L'acide chlorhydrique, soit à la température ordinaire, soit avec l'aide de la chaleur, chasse la plupart des autres acides de leurs combinaisons. L'acide sulfurique lui-

même peut se comporter comme un acide faible vis-à-vis de l'acide chlorhydrique : J. Thomsen a montré, par des expériences calorimétriques qu'en solution étendue, l'acide chlorhydrique enlève à l'acide sulfurique les 2/3 de la base qui lui est combinée.

Hensgen a étudié après Boussingault l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur différents sulfates. Le sulfate de potassium n'est pas attaqué à 100°, mais, vers le rouge sombre, il est presque entièrement transformé en chlorure et acide sulfurique libre. Il en est de même pour le sulfate anhydre de sodium, mais le sel à 10 molécules d'eau est complètement décomposé par un courant d'acide chlorhydrique, même à — 17° : on le voit fondre dans son eau de cristallisation et la température s'élève à 53°-55°. On peut employer cette réaction pour doser HCl dans un gaz. Le sulfate de lithium est aussi décomposé intégralement. Avec les sulfates de calcium, baryum, strontium la décomposition n'est qu'incomplète. Le sulfate de cuivre anhydre semble former avec l'acide chlorhydrique un produit d'addition $CuSO^4 + 2HCl$ qui se détruit dans l'air sec : mais qui, sous l'action de la chaleur, dans un courant d'air, donne du chlore et de l'eau. Cette réaction paraît intervenir dans le procédé Deacon.

Il faut bien noter que ces réactions ne se produisent que si l'acide chlorhydrique est en grand excès dans l'atmosphère. Si l'on arrose un chlorure avec de l'acide sulfurique, il y a un dégagement d'acide chlorhydrique qui peut être total quand on élève la température. Cette réaction inverse provient de ce que, dans une atmosphère indéfinie, ou renouvelée, il se dégage une partie de l'acide chlorhydrique mis en liberté dans le partage entre les deux acides : l'équilibre chimique est donc constamment rompu et l'acide sulfurique libre peut réagir sur une nouvelle quantité de chlorure jusqu'à ce que la décomposition soit complète.

Action de l'acide chlorhydrique sur la végétation. — A la dose de 0,5 pour 100, l'acide chlorhydrique s'oppose à la fermentation putride. On conçoit qu'un antiseptique aussi puissant doit agir sur les organismes supérieurs. Son action a été su tout étudiée au sujet des torts causés à la végétation par le voisinage des usines de produits chimiques.

Au début de la fabrication des produits chimiques, l'acide chlorhydrique manquait de débouchés correspondant aux besoins de soude. Aussi la plupart des petites usines s'étaient décidées à laisser librement échapper dans l'air les quantités de cet acide dont elles n'avaient pas l'emploi.

C'est ainsi qu'en 1854, Schubarth a trouvé, dans quatre usines de la province de Namur, la répartition suivante entre l'acide chlorhydrique recueilli et l'acide chlorhydrique dégagé librement dans l'atmosphère :

DÉSIGNATION DES USINES	ACIDE CHLORHYDRIQUE dégagé de 100 k. de sel	ACIDE RECUEILLI réellement	ACIDE DÉGAGÉ DANS L'ATMOSPHÈRE		RAPPORT DE L'ACIDE dégagé à l'acide produit
			en poids	en mètres cubes par 24 heures	
	kgr	kgr	kgr		pour 100
Risle. . . .	53,00	30,10	22,90	632	43,2
Floreffe. . .	54,69	38,00	16,69	304	30,5
Moustier. . .	55,44	25,24	30,20	853	54,5
Anvelais. . .	54,90	31,38	22,52	607	41,0

A la même époque, dans les usines anglaises, la quantité de gaz condensés était également peu considérable.

Mais, quand les usines prirent de l'importance, sans changer d'errements, elles ne tardèrent pas à exciter les plaintes du voisinage, plaintes tellement vives que les magistrats de Liverpool forcèrent J. Muspratt à fermer son

usine qu'il reporta à Newton-Heath, à quelques milles plus loin, et d'où il fut encore chassé par des procès.

On chercha à se tirer d'affaire par l'établissement d'énormes cheminées, dont quelques-unes atteignaient 150 mètres de hauteur. On espérait ainsi diluer l'acide chlorhydrique dans une si énorme masse d'air que sa présence deviendrait négligeable : mais l'attente fut trompée, les vapeurs d'acide chlorhydrique ne se diffusèrent pas, mais continuèrent à former des nuages denses s'abattant lentement vers le sol, si bien que la zone dévastée croissait avec la hauteur des cheminées.

La situation semblait si grave qu'un inventeur anglais proposa d'établir les usines de produits chimiques sur des flotteurs doublés de plomb et ancrés en pleine mer. L'attention fut appelée vers une meilleure et plus complète condensation. Les fabricants marseillais faisaient circuler leurs fumées acides dans des carneaux creusés dans le calcaire des collines voisines de façon à les neutraliser en partie.

Les premiers essais de condensation pratiqués en Angleterre sont dus à Walter en 1827. En 1837 Losh essaya, dans une usine sur la Tyne, l'emploi de longues galeries souterraines, dans lesquelles de l'eau était pulvérisée : on employa aussi des chambres en bois où l'on pulvérisait de l'eau, etc. Puis on essaya des tours en pierres avec remplissage en verre ou en blocs siliceux, mais sans succès. Le premier résultat satisfaisant fut obtenu par Gossage, qui breveta, en 1836, la tour à empilage de coke encore généralement employée aujourd'hui. Sur le continent, on cherchait la solution dans la condensation au moyen de bonbonnes encore usitées aujourd'hui dans de grandes fabriques.

On concevra combien les plaintes étaient fondées en remarquant qu'en Angleterre, immédiatement après la mise en vigueur de l'*Alkali act* de 1864, alors que de sé-

rieux progrès étaient déjà réalisés, Angus Smith, chef du service de l'inspection des usines, constata que la proportion de gaz acides lancés dans l'atmosphère atteignait encore, dans certaines usines 40 pour 100 de l'acide extrait et s'élevait même dans quelques-unes à 70 pour 100, qu'en moyenne elle était pour tout le royaume de 16 pour 100. Or on consommait alors dans les usines anglaises, en chiffres ronds, 300 000 tonnes de sel par an, représentant environ 187 000 tonnes de gaz chlorhydrique. L'industrie anglaise des produits chimiques déversait donc annuellement dans l'atmosphère 30 000 tonnes de gaz chlorhydrique soit plus de 19 millions de mètres cubes.

Or, ainsi que nous l'avons vu au début de ce chapitre, le gaz chlorhydrique ne présente aucune analogie avec le gaz carbonique qui se dégage des cheminées. Ce dernier se diffuse dans l'air, sans cesse en mouvement, et n'en altère pas sensiblement la composition à une petite distance du point d'émission. Le premier gaz, au contraire, forme, avec la vapeur d'eau dissoute dans l'air, un mélange qui a une tension inférieure à celle de ses deux constituants ; ce mélange se condense donc en une sorte de brouillard blanchâtre, parfaitement visible, et qui, à cause de sa plus grande densité, tombe lentement et va gagner le sol à une certaine distance du lieu de production. Comme on n'a pas affaire à des vapeurs, on ne peut songer à les retenir par refroidissement, et il faut exposer au courant gazeux d'énormes surfaces de contact pour forcer la plus grande partie des particules liquides à rencontrer un dissolvant approprié et à s'y dissoudre.

Ce brouillard est tellement sensible que Angus Smith a reconnu que le mélange de 3 parties d'HCl avec 100 000 parties d'air suffit pour produire un nuage visible et à odeur caractéristique.

Par suite, les fabriques de sulfate de sodium sont tou-

jours, surtout par les temps humides, entourées de nuages acides qui se déposent sur les environs, avec une très grande lenteur, dans la direction où les entraîne le vent. On peut souvent retrouver des chlorures dans la rosée jusqu'à une distance de 1 kilomètre du lieu de production et l'odeur est souvent perceptible encore plus loin.

Schubarth estimait que la puissance destructive des vapeurs acides s'exerce dans une zone dont le rayon varie de 600 à 2 000 mètres suivant la prédominance des vents.

Toutes ces conditions ont été soigneusement étudiées par la commission instituée par le gouvernement belge dans son premier rapport de 1855 d'où sont extraites les notes de Schubarth. Dans un second rapport, qui confirme complètement le premier, elle a étudié l'influence du vent, de l'état hygrométrique et barométrique, de la température, de la situation topographique, etc. Elle a mis en évidence l'action des gaz sur les arbres et les buissons, et principalement sur leurs feuilles.

Les feuilles attaquées par les vapeurs chlorhydriques ne présentent pas la même sensibilité suivant les espèces. La commission belge a classé, comme suit, les végétaux par ordre de résistance croissante, depuis le charme qui est le plus sensible, jusqu'à l'aulne qui l'est le moins :

Carpinus betulus (charme ordinaire).
Carpinus incisa (charme incisé).
Corylus avellana (noisetier).
Quercus robur (chêne).
Fagus sylvatica (hêtre).
Betula alba (bouleau blanc).
Acer pseudoplatanus (érable blanc).
Acer campestre (érable champêtre).
Salix cinerea (saule cendré).
Cratœgus oxyacantha (aubépine).
Evonymus europœus (fusain).
Ulmus campestris (ormeau).
Tilia platyphyllus (tilleul à grandes feuilles).
Prunus spinosa (prunier épineux).
Larix europœa (mélèze d'Europe).
Rubus fruticosus (ronce frutescente).
Fraxinus excelsior (frêne élevé).
Populus alba (peuplier blanc).
Populus fastigiata (peuplier d'Italie).
Populus tremula (tremble).
Thuya orientalis (thuya oriental.
Vitis vinefera (vigne).
Prunus domestica (prunier domestique).

Malus communis (pommier domestique).
Pyrus communis (poirier domestique).
Cerasus vulgaris (cerisier).
Ribes rubrum (groseiller rouge).
Rosa gallica (rose).
Syringa vulgaris (lilas).
Philadelphus coronarius (citronnelle).
Rubus idœus (framboisier).
Spiræa ulmaria (spirée ulmaire).
Humulus lupulus (houblon).
Alnus communis (aulne).
Alnus incana (aulne gris).

Citons comme arbres d'une plus grande résistance le cyprès, le pin maritime et surtout le tamaris.

Chez toutes ces plantes, on voit apparaître, dans l'ordre indiqué, des taches rougeâtres sur le limbe des feuilles, qui ne tardent pas à périr : mais comme les bourgeons sont hermétiquement clos, l'arbre peut donner une nouvelle frondaison l'année suivante ; toutefois, si les arbres sont en pleine zone attaquée, les bourgeons eux-mêmes finissent par souffrir et l'arbre dépérit, puis meurt. Ce sont naturellement les arbres les plus élevés qui souffrent le plus.

La direction des vents dominants se trouvait souvent indiquée autrefois par une ligne d'arbres noircis et complètement desséchés.

Parmi les plantes herbacées, on observe les taches caractéristiques sur le limbe des feuilles de tous les végétaux cultivés : par exemple, chez les pommes de terre, les pois, le trèfle, la luzerne, le chou, la betterave, etc. ; mais, tout au moins, chez les plantes-racines, le végétal ne paraît pas trop souffrir. Toutefois on trouve généralement que le bétail ne consomme pas volontiers les plantes touchées par les vapeurs acides.

La commission belge n'a observé qu'un seul cas d'action des gaz sur les céréales et encore le champ était-il contigu à l'usine. A une distance de 150 mètres, elle n'a plus rien constaté. Il y a cependant lieu de se demander si le rendement de la récolte n'en est pas affecté ; en tout cas, il est notoire en Angleterre qu'un grand nombre

d'épis sont vides quand il y a eu *un coup de vapeurs* au moment de la floraison.

L'action destructive de l'atmosphère imprégnée d'acide chlorhydrique ne s'exerce pas seulement sur la végétation : elle s'attaque à toutes les parties métalliques voisines des usines.

Il ne semble pas que les émanations des usines où on fabrique le sulfate exercent une action bien nette sur la santé publique. Tout au moins on ne constate pas un accroissement de la mortalité ou une diminution de la durée moyenne de la vie dans le voisinage de ces usines. La commission belge aurait relevé plutôt une diminution qu'une augmentation de la mortalité au voisinage de Namur depuis la création des quatre usines dont il a été question plus haut. On prétend même que certaines maladies, comme le choléra et le typhus se développent moins facilement dans le voisinage des fabriques de soude. Cette assertion aurait peut-être besoin d'être confirmée. En tout cas, le voisinage de ces usines est fort désagréable. Chez les personnes de santé délicate, les émanations acides peuvent provoquer une irritation des muqueuses et de l'oppression. Les ouvriers sulfatiers sont souvent atteints de carie dentaire et d'ophtalmies.

Altération de l'air provenant de la combustion du charbon. — Si les anciens errements des producteurs d'acide chlorhydrique étaient, à coup sûr, condamnables, il faut reconnaître que maintenant une partie des reproches qu'on leur adresse sont fortement entachés d'exagération, et qu'on les rend responsables de dommages que l'on peut imputer à tout grand consommateur de houille.

Quand même la création de foyers réellement *fumivores* permettrait de ne plus émettre dans l'atmosphère des torrents de fumée noire si désagréable, il n'en resterait pas moins les inconvénients provenant de la présence de la pyrite dans la houille.

Angus Smith, dans son rapport sur l'exposition de Vienne en 1873, a traité des altérations de l'air par les foyers.

Les cheminées d'un district industriel déversent dans l'air des quantités très notables d'anhydride sulfureux. Les diverses qualités de houille contiennent des quantités très variables de pyrite (de 0,5 à 7 pour 100) et l'anhydride sulfureux, résultant de leur combustion, se transforme lentement, dans l'air humide, en acide sulfurique. L'analyse de l'air d'une grande ville, comme Londres, montre à quel point l'atmosphère peut être viciée par les émanations de la houille brûlée en vue des usages domestiques. Un million de mètres cubes d'air y contient 1 670 grammes d'acide sulfurique (tout l'anhydride sulfureux étant calculé comme acide sulfurique).

Mais, quand à la houille consommée dans les ménages vient s'ajouter celle qui est brûlée dans les foyers industriels, par exemple, dans les villes de filatures, le taux d'acide sulfurique contenu dans l'air augmente énormément. C'est ainsi qu'à Manchester, l'acide sulfurique (calculé comme ci-dessus) atteint la dose de 2 518 grammes dans un million de mètres cubes d'air.

Dans les régions de l'Angleterre où la population n'est pas très dense, et où l'on brûle peu de houille, on ne trouve que 474 grammes d'acide sulfurique dans le même volume. Ainsi une des principales causes de l'altération de l'air réside dans les produits de la combustion de la houille. Il est probable qu'on ne trouverait nulle part un échantillon d'air absolument exempt d'acide sulfurique, car il doit toujours s'en former par oxydation de l'hydrogène sulfuré provenant de la putréfaction des matières organiques sulfurées.

Si, d'autre part, on analyse l'air des villes où l'on fabrique de grandes quantités d'acide sulfurique, on trouve ce corps en quantités très considérables atteignant jus-

qu'à 2 668 grammes pour un million de mètres cubes d'air, même dans de petites localités où les autres causes d'altération sont relativement négligeables.

Cette proportion énorme d'anhydride sulfureux ou d'acide sulfurique ne paraît pas préjudiciable à la santé humaine ; il n'en est pas de même en ce qui concerne la végétation. Angus Smith estime que les végétaux sont moins altérés par les acides diffusés dans l'air que par ceux qui se dissolvent à l'état plus ou moins concentré dans les eaux météoriques, les brouillards, la rosée. Or l'acide sulfurique est, à un aussi haut degré que l'acide chlorhydrique, doué de la propriété de condenser la vapeur d'eau dissoute dans l'air. Dès lors quand l'air est chargé d'humidité, il se produit, dans ce cas encore, des brouillards épais qui tombent lentement vers le sol et attaquent la végétation.

On conçoit que, dans le voisinage de localités où, comme à Manchester, la pluie peut contenir jusqu'à 10 parties d'acide sulfurique dans un million, il puisse se produire des dégâts aussi importants que ceux qu'on signale à propos de l'acide chlorhydrique.

Dégâts causés par les dégagements d'anhydride sulfureux. — Dans une communication faite en 1879 au Congrès des naturalistes de Baden-Baden, J. Schröder a mis en évidence que, de tous les gaz acides, c'est l'anhydride sulfureux qui est le plus nuisible pour la végétation.

Si on fait arriver des quantités un peu notables d'anhydride sulfureux ou d'acide chlorhydrique dans l'atmosphère où sont confinées des plantes ou des parties de plantes, on aperçoit au bout de peu temps une altération plus ou moins prononcée des masses chlorophylliennes. Sous l'action de l'anhydride sulfureux, le limbe des feuilles pâlit uniformément. Quand c'est l'acide chlorhydrique qui agit, l'attaque débute toujours par les bords du limbe : il faut une action prolongée pour qu'à côté de feuilles

élégamment et régulièrement frangées, on en trouve où l'altération de la couleur verte se soit propagée sur toute la surface. Cette altération déjà visible à l'œil nu est facilement reconnaissable au spectroscope sur un extrait alcoolique des feuilles : on observe nettement le spectre de la chlorophylle acide à côté de celui de la chlorophylle normale.

La transpiration est notablement diminuée chez ces plantes et en relation directe avec la quantité de gaz nocifs ou avec la durée du séjour des plantes dans l'atmosphère contaminée. Si les plantes ainsi traitées sont mises dans un excès d'eau, les feuilles présentent des nervures d'un aspect caractéristique, provenant d'une inégale répartition de l'eau dans le limbe ; des deux côtés des nervures sont des tissus transparents, et gorgés d'eau, tandis que l'eau ne peut pénétrer dans les parties contiguës du tissu, et, à la longue, on voit perler des gouttelettes d'eau des deux côtés des nervures. C'est sous l'influence de la lumière, de la chaleur et de l'humidité que l'action de l'anhydride sulfureux est la plus puissante.

A dose équivalente, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont beaucoup moins dangereux que l'anhydride sulfureux.

Chez les arbres feuillus, on reconnaît l'altération par l'anhydride sulfureux en regardant les feuilles par transparence. On constate le début de l'altération par l'apparition de parties isolées, moins transparentes, plus ou moins bien tranchées. Mais, quand l'action se complète, ces parties moins transparentes se dessèchent, et forment d'abord sur les feuilles des taches d'un vert mat, puis brunes ou rougeâtres, tranchant nettement sur le vert du limbe : elles sont irrégulièrement réparties sur la feuille, très nettement délimitées et entourées, chez certains arbres, tels que le chêne et le hêtre rouge, d'une bordure étroite, jaune et transparente.

Chez les conifères, on observe d'abord une teinte vert mat à l'extrémité des aiguilles, qui pâlit bientôt, et enfin se colore en rouge brun intense tranchant nettement avec le vert de la base.

Les plantes qui ont longtemps séjourné dans une atmosphère contenant du gaz sulfureux ou du gaz chlorhydrique contiennent dans leurs cendres beaucoup plus de chlorures et de sulfates que les plantes normales. L'anhydride sulfureux est absorbé par les plantes même quand il n'y en a qu'une partie dans un million. C'est ainsi que les aiguilles d'un pin, qui avait végété pendant 3 mois dans une atmosphère de cette composition, contenaient pour 100 parties de substance sèche 0,721 d'acide sulfurique, tandis que celles d'un pin sain n'en contenaient que 0,240.

Dans une même atmosphère les plantes à feuilles absorbent à surface égale plus d'anhydride sulfureux que les plantes à aiguilles. Cependant ces dernières sont beaucoup plus sensibles, parce qu'elles sont moins capables de renouveler leurs organes foliacés qui durent beaucoup plus longtemps que les feuilles proprement dites. Aussi, entre les essences conifères, les sapins qui conservent plus longtemps leurs aiguilles sont beaucoup moins résistants que les pins.

Parmi les arbres feuillus c'est le chêne qui résiste le mieux à l'anhydride sulfureux, tout près de lui viennent les érables et les frênes, puis l'aune, les peupliers, le tilleul, puis les bouleaux, et enfin le hêtre rouge qui est l'arbre le plus sensible.

Parmi les conifères, le plus résistant est le pin de Genève, vient ensuite le pin, tandis que le sapin périt bientôt.

Dans l'appréciation de l'origine des dégâts, l'expert peut donc appuyer l'examen superficiel des feuilles sur l'analyse chimique et sur la capacité connue de résistance

aux émanations acides. L'aspect extérieur doit, en effet, être examiné avec beaucoup de circonspection ; et Hasenclever a fait remarquer que certains champignons, des insectes, et les gelées produisent des apparences analogues. La bordure colorée des feuilles s'observe sur beaucoup d'arbres à l'automne et même en été, quand les arbres souffrent de la poussière. Toutefois, si l'on évite d'opérer dans une saison trop avancée, et, si toutes les plantes montrent les mêmes altérations, d'autant plus prononcées que l'espèce végétale est plus sensible, on a des chances de pouvoir se prononcer. Le dernier critérium est le plus important aux yeux de J. Schröder.

J. Schröder a décrit les dégâts causés par les fumées dans les vallées du Harz supérieur, où les usines de Clausthal, de Lautenthal et d'Altenau travaillent du plomb argentifère contenant 12,5 pour 100 de soufre. On traite en outre à Altenau du minerai de cuivre à 30 pour 100 et du minerai américain à 10 pour 100 de soufre. La plus grande partie du soufre est éliminée à l'état d'anhydride sulfureux. Schröder estime la quantité annuelle de ce dernier corps à 2 500 tonnes pour Clausthal, à 650 tonnes pour Lautenthal et à 850 tonnes pour Altenau. Le grillage se fait en tas et donne donc des gaz très concentrés. Le gaz dégagé ne peut sortir de la vallée où le vent le promène vers le haut ou vers le bas, de sorte que les pentes boisées sont constamment en contact avac l'anhydride sulfureux. Les usines d'Ocker, d'Astfeld et le Langelsheim émettent encore plus de gaz, mais ceux-ci sont presque toujours entraînés vers le Nord et causent par suite moins de dégâts notables.

Une carte dressée des dégâts causés par les fumées montre autour de chaque usine une zone dénudée, complétement dévastée, ne portant que quelques arbres morts. Cette zone est entourée d'une lisière très fortement malade. Quelques arbres sont morts ou ont perdu presque

toute leur frondaison, les aiguilles sont souvent colorées fortement en rouge à leur pointe, l'écorce des branches est noire et écaillée. Les zones un peu plus éloignées sont moins attaquées, puis vient une région où les dégâts sont faibles et contestables et qui amène progressivement à des arbres qui sûrement sont intacts.

L'examen chimique des aiguilles de pin a indiqué partout au voisinage immédiat des usines la plus grande richesse en acide sulfurique, et, la plus faible dans les parties non touchées par la fumée. En notant sur la carte autour des usines, tous les points à qui correspond la teneur de 0,5 pour 100 d'acide sulfurique et au-dessus, on trouve que la ligne qui entoure ces points, enclot la région la plus endommagée par les fumées, avec une teneur moyenne de 0,691, sans qu'aucun échantillon contienne moins de 0,05 pour 100, et l'on ne trouve nulle part cette teneur au dehors.

Dans la seconde zone la teneur varie de 0,3 à 0,5 pour 100. La zone suivante est caractérisée par 0,25 pour 100. Enfin les parties sûrement saines donnent une teneur moyenne de 0,162.

Le tableau suivant résume ces observations :

		NOMBRE de POINTS OBSERVÉS	100 DE MATIÈRE SÈCHE CONTIENNENT		ACIDE SULFURIQUE dans 100 de cendres
			Acide sulfurique	Cendres	
Voisinage immédiat des usines, 0,5 o/o et plus.	Clausthal	25	0,690	3,81	18,11
	Lautenthal	8	0,695	4,36	15,94
	Altenau	9	0,706	4,26	16,58
	Unterharz	3	0,645	4,57	14,16
MOYENNE		45	0,691	4,05	17,06
Deuxième zone, 0,3 à 0,5 o/o.	Clausthal et Lautenthal	15	0,381	3,33	11,44
	Altenau	8	0,418	3,53	11,77
	Unterharz	10	0,389	4,31	9,23
MOYENNE		33	0,392	3,68	10,65
Troisième zone, 0,2 à 0,3 o/o.	Clausthal et Lautenthal	14	0,265	3,16	8,39
	Altenau	8	0,237	2,99	7,92
	Unterharz	6	0,230	3,84	5,99
MOYENNE		28	0,250	3,26	7,67
Moins de 0,2.	Moyenne de toute la région non atteinte par les fumées	41	0,162	2,96	5,47

D'autre part, Harenclever a trouvé des résultats peu d'accord avec les précédents en ce qui concerne le chlore, au moins dans les arbres feuillus. Il fit recueillir des feuilles d'arbres dans des districts industriels de la Westphalie, d'une part (A) loin des usines de grillage et des fabriques de produits chimiques, d'autre part (B) au voisinage de fabriques de produits chimiques isolées. Il obtint les résultats suivants rapportés à 100 de matière sèche :

qué, chacun en connaît l'existence et qu'on reporte sur lui la responsabilité de tous les dégâts constatés dans les environs.

Aussi les efforts du législateur ont-ils porté d'abord sur les fabriques d'acide chlorhydrique et les ordonnances de police, édictées en Belgique et en Angleterre, n'ont-elles d'abord eu trait qu'à ce corps.

En Belgique, à la suite de l'enquête de 1855, le gouvernement ne fut, peut-être, pas très bien inspiré en intervenant par son ordonnance dans le fonctionnement des usines. Il fut décidé que les fours à calcine à flammes seraient interdits et que l'on devrait employer les fours à moufle, à l'aide desquels on espérait obtenir une meilleure condensation. Cette obligation reposait en partie sur une erreur, car, dans l'état de l'industrie à cette époque, on ne pouvait établir des moufles absolument étanches et, par suite, la pression dans les carneaux étant alors plus faible que dans le moufle, les vapeurs d'acide chlorhydrique pénétraient en partie dans les gaz du foyer et s'échappaient par la cheminée sans passer par les appareils de condensation. Ce n'est donc certainement pas à cette législation qu'il faut attribuer l'amélioration réalisée dans les usines belges, mais bien aux besoins nouveaux qui ont créé progressivement des débouchés à l'acide chlorhydrique et ont amené les fabricants à le recueillir plus soigneusement. Quoiqu'il en soit, en 1870, Chandelon constatait qu'en Belgique le rendement était de 70 pour 100 supérieur au rendement en 1854.

En Angleterre, le Parlement prit un moyen plus conforme aux vrais principes de l'industrie et qui donna de suite d'excellents résultats. Il permit d'ailleurs de devenir progressivement plus exigeant, et c'est, certainement, à lui que sont dus les grands progrès réalisés par les fabricants anglais.

La première ordonnance de 1864, connue sous le nom

de *Lord Derby's alkali act*, portait que les fabricants de soude devaient condenser au moins 95 pour 100 de l'acide chlorhydrique dégagé dans leur fabrication. On leur laissait d'ailleurs le choix des méthodes, ce qui est le seul moyen d'amener le progrès.

On réclama beaucoup, mais il fallut se soumettre. Parmi les objections soulevées on faisait remarquer que l'ordonnance d'administration publique était aussi draconienne pour les petites usines que pour les grandes, tandis qu'en réalité une petite usine ne produisant par jour que 5 tonnes d'acide chlorhydrique pourrait, sans inconvénient notable pour le voisinage, perdre 10 pour 100 de sa production soit 500 kilogrammes, tandis qu'une usine, produisant 50 tonnes et se soumettant aux obligations légales en déverserait 2 500 kilogrammes, et que, dans une usine où l'on produirait 100 tonnes en condensant 99 pour 100 de la production, ce qui paraissait énorme, on laisserait échapper 1 000 kilogrammes. A celà, l'administration répondit, avec justice, que la mesure n'était que temporaire et que d'ailleurs, dans les agglomérations industrielles, il lui serait impossible de distinguer à quelle usine attribuer les dégâts constatés. Somme toute, elle avait raison ; il est clair que les dégâts causés dépendent autant de la concentration des gaz acides que de leur quantité absolue. Une fabrique qui dégagerait 1 gramme d'acide chlorhydrique par mètre cube total, devrait causer plus de dégâts qu'une voisine qui en dégagerait 1 également dilué dans 10 mètres cubes, car les plantes souffrent d'autant plus que les gaz acides qui les environnent sont plus concentrés.

Cette considération a, d'ailleurs, déterminé une modification de la législation et, dix ans après la promulgation de l'*Alkali act*, parut une seconde ordonnance, datée de 1874, où il était spécifié qu'il ne devrait y avoir que 1/25 de grains d'acide chlorhydrique par pied cube de gaz,

soit $0^{gr},0451$ par mètre cube. Il est vrai que cette ordonnance a été quelquefois tournée en envoyant dans la cheminée où l'on dose l'acide chlorhydrique non absorbé les gaz des foyers. Quoiqu'il en soit, nous avons vu que, dans les usines employant le procédé Hargreaves, on peut arriver à ne perdre par la cheminée de tirage que $0^{gr},020$ par mètre cube.

Il est également prescrit d'employer les procédés les plus parfaits pour retenir les gaz nuisibles, notamment l'anhydride sulfureux, l'acide sulfurique, l'acide azotique et le chlore, toutefois, en ce qui concerne le premier corps, on fait exception pour la partie provenant de la combustion du charbon.

Ce réglement, appliqué rigoureusement, est très sévère, il prescrit une pénalité de 125 francs par jour en cas d'infraction et de 500 francs par jour, en cas de récidive, sans préjudice de l'action civile.

Au point de vue de l'acide chlorhydrique, l'effet de l'*Alkali act* s'est fait immédiatement sentir. De 16 pour 100, le taux d'acide chlorhydrique perdu s'abaissait en 1865 à 1 pour 100, un an plus tard, il descendit à 0,88 pour 100, l'année suivante à 0,75 pour 100.

Après le nouvel acte, la majeure partie des usines n'émirent plus que 18 milligrammes par mètre cube. Ces chiffres ne peuvent d'ailleurs présenter qu'une correction relative.

En France et en Allemagne, il n'y a pas de législation spéciale. Au moment de la création de l'usine, le fabricant est obligé de se soumettre aux injonctions du conseil d'hygiène. Si, dans le département de la Seine, le conseil d'hygiène est admirablement composé, il n'en résulte pas qu'il en soit ainsi dans toute la France, et quelquefois on se heurte à des exigences plus qu'extraordinaires. Une fois l'usine autorisée, l'industriel, qui suit les prescriptions du conseil d'hygiène, n'est plus en butte qu'aux ré-

clamations civiles des voisins : peut-être, dans beaucoup de cas, vaudrait-il mieux pour lui être sous le coup de la loi draconienne anglaise que de courir les risques d'appréciations d'experts et de juges assez ignorants.

Il faut bien reconnaître d'ailleurs que la législation anglaise a été singulièrement favorisée par les circonstances locales. L'obligation de recueillir l'acide chlorhydrique a forcé les industriels anglais à se jeter sur la production des chlorures décolorants, et les bas prix du charbon leur permettent de défier toute concurrence dans cette industrie.

D'autre part, les traitements métallurgiques modernes par voie humide leur ont ouvert un débouché imprévu pour l'acide chlorhydrique.

Enfin, tandis que l'ancienne industrie chimique continentale ne peut plus lutter contre le procédé à l'ammoniaque pour la production du sel de soude, l'industrie anglaise, grâce aux bas prix des charbons, peut encore fabriquer industriellement la soude caustique et, par suite, faire du sulfate de sodium et utiliser son acide chlorhydrique : elle est donc naturellement amenée à chercher les moyens les plus pratiques et les plus parfaits pour ne pas perdre ce gaz.

Sur le continent même, tant que la fabrication de la soude à l'ammoniaque ne se sera pas adjoint, d'une façon économique, la fabrication de l'acide chlorhydrique qui manque à la nouvelle industrie électro-chimique, il y aura place, momentanément, pour la vieille industrie, qui, peut-être, pourra vivre en mettant à la disposition de de l'agriculture du sulfate de potassium et à celle de l'industrie l'acide chlorhydrique, et son dérivé le chlore, jusqu'à ce que l'électro-chimie lui enlève la fabrication des hypochlorites et celle des chlorates.

C'est sur ce champ de bataille que se dénouera le conflit entre les diverses industries chimiques modernes.

CHAPITRE IX

CONDENSATION DES VAPEURS

Généralités. — La condensation joue un rôle considérable dans l'industrie chimique toutes les fois qu'il s'agit de recueillir un corps volatil dans les conditions de sa formation et de le transformer en une solution.

Avant d'aborder le problème très complexe de la condensation de l'acide chlorhydrique, il nous paraît utile d'éclairer la question par une étude un peu plus générale de la condensation d'un mélange de deux vapeurs. Nous laisserons de côté le cas, inusité dans l'industrie qui nous occupe, où les produits de la condensation sont insolubles l'un dans l'autre.

Nous aborderons donc le cas où les deux produits de la condensation sont entièrement solubles l'un dans l'autre et nous supposerons d'abord que nous avons affaire à une vapeur mixte saturée.

Imaginons une vapeur saturée, sous la pression extérieure, enfermée dans un cylindre à parois infiniment résistantes, clos par un piston parfaitement mobile. Supposons le vase maintenu à une température constante et poussons le piston vers le fond du vase. Dans ces conditions, une partie du mélange va se liquéfier. Pour qu'il y ait équilibre stable, il faut que le piston tende à revenir, après un déplacement infiniment petit, à sa position d'équilibre, c'est-à-dire qu'en appelant :

p la pression primitive,

p' la pression obtenue,

t le taux initial en poids de la vapeur existant en même temps que celle du dissolvant,

t' le taux final en poids,

on ait
$$p' > p.$$

Supposons d'abord qu'à température constante, p et t croissent ensemble (fig. 37) pour une température donnée : ce sera, par exemple, le cas d'un mélange donné par une dissolution de gaz ammoniac dans l'eau, d'alcool dans l'eau.

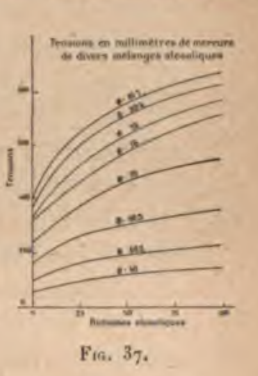


Fig. 37.

Appelons E le poids d'eau liquide en présence de notre vapeur mixte saturée, A le poids du corps dissous lorsque la pression est p pour la température θ ; quand, à la même température, la pression sera devenue $p' > p$, nous aurons les poids $E + e$ d'eau, $A + a$ du corps dissous, et nous aurons, d'après l'examen de la courbe :

$$\frac{E + e}{A + E + a + e} > \frac{E}{A + E};$$

le liquide va donc en s'enrichissant à température constante quand on détermine une condensation. Si, au contraire, nous condensons à pression constante, ce qui exige que nous refroidissions le mélange, le tracé précédent nous montre que, dans ce cas encore, le rapport $\frac{E}{A + E}$ va en croissant et, si nous séparons les produits condensés à mesure qu'ils apparaissent, nous recueillerons des liquides de plus en plus riches, sans, toutefois, jamais arriver à la séparation d'un corps pur. La richesse croîtra d'autant plus vite que, dans la région considérée, les

TEMPÉRATURE	LIMITES DES TENSIONS		TEMPÉRATURE	LIMITES DES TENSIONS	
	MAXIMA de la vapeur d'eau	MINIMA DE HCl		MAXIMA de la vapeur d'eau	MINIMA DE HCl
degrés	millimètres	millimètres	degrés	millimètres	millimètres
0	3,2	0,52	60	79	11,8
5	5,0	0,81	65	103	15,0
10	7,2	1,16	70	130	18,6
15	9,8	1,65	75	164	23,0
20	12,8	2,0	80	205	28,4
25	16,6	2,6	85	254	34,6
30	21,0	3,3	90	313	42,0
35	26,5	4,1	95	386	50,7
40	32,8	5,0	100	472	60,8
45	40,0	6,0	105	574	72,5
50	50,0	7,5	110	676	84
55	63,0	9,3			

D'où il est facile de déduire les poids limites des deux corps existant par mètre cube.

TEMPÉRATURE	TENSION	EAU	HCl	HCl
degrés	millimètres	grammes	grammes	pour 100
0	3,72	3,394	1,158	25,44
5	5,81	5,207	1,770	25,37
10	8,36	7,366	2,492	25,29
15	11,45	9,852	3,484	25,20
20	14,8	12,648	4,150	25,00
25	19,2	16,216	5,313	24,91
30	24,3	20,062	6,620	24,81
35	30,6	24,988	8,092	24,46
40	37,8	30,332	9,709	24,24
45	46,0	36,409	11,468	23,95
50	57,5	44,803	14,113	23,95
55	72,3	55,593	17,233	23,90
60	88,8	68,771	21,537	23,85
65	118,0	88,196	26,972	23,21
70	148,6	109,686	32,956	23,10
75	187,0	136,409	40,173	22,72
80	233,4	168,059	48,892	22,53
85	288,6	205,310	58,806	22,26
90	355,0	249,576	70,627	22,05
95	436,7	303,539	83,730	21,63
100	532,8	366,171	99,049	21,37
105	646,5	445,194	116,550	20,75
110	750	510,720	133,268	20,69

D'après ce tableau, il ressort que, si nous refroidissons un mélange gazeux contenant, pour sa température initiale, un mélange limite, nous devrions enrichir le gaz. Il semble bien que c'est la conclusion à laquelle arrive Hurter. Mais il faut remarquer qu'il suppose qu'on passe d'un mélange limite à un autre mélange limite plus riche, et bouillant, ce qui n'est pas possible, car, d'après l'équation (2), si nous avions $a = e$, il en résulterait $a = b = e$, le mélange serait donc au-dessous de la richesse limite pour la température considérée, ce qui est contraire à l'hypothèse.

Le produit condensé ne peut donc être à sa température d'ébullition. Dès lors, il est plus riche que le mélange limite correspondant à la température des vapeurs, puisqu'il doit, malgré une température inférieure à celle des vapeurs, émettre précisément la quantité d'acide chlorhydrique existant dans ces vapeurs. Donc la valeur de a sera toujours supérieure à la valeur indiquée sur le tableau précédent pour la température des vapeurs, et elle sera d'autant plus élevée que l'écart sera plus considérable entre la température du produit condensé et la température d'ébullition du mélange limite fournissant les vapeurs au titre e.

D'ailleurs a sera supérieur à b, car si nous posons $E = \alpha B$, d'où $A = B(1 - \alpha)$, nous déduisons de l'équation (1) : $b = a - \alpha(a - e)$, et nous venons de voir que $a - e$ est positif.

Nous avons donc une limite inférieure du titre a.

D'autre part, nous pouvons trouver une limite de la valeur de R, puisqu'il faut, par hypothèse, que le mélange gazeux se refroidisse.

Or, d'après l'étude de Berthelot sur la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique, chaque fois que 1 gramme d'eau dissout x grammes d'HCl, il y a dégagement de $477{,}5\, x - 157 x^2$ calories grammes. Comme, d'ailleurs, nous connaissons (voir généralités sur l'acide

chlorhydrique) la chaleur spécifique des dissolutions d'après Hammerl, nous pouvons calculer, d'une part, la chaleur de formation Q à 0° depuis eau liquide et HCl gazeux, pour chaque titre et, d'autre part, l'élévation de température due à la dissolution :

HCl	CHALEUR SPÉCIFIQUE	Q.	ÉLÉVATION de TEMPÉRATURE	HCl	CHALEUR SPÉCIFIQUE	Q.
pour 100			degrés	pour 100		
4	0,940	19	22	20	0,729	110
5	0,924	24	27	21	0,719	116
6	0,909	30	34	22	0,710	122
7	0,893	35	40	23	0,702	129
8	0,878	40	47	24	0,693	136
9	0,863	45	53	25	0,685	143
10	0,848	50,5	60	26	0,677	150
11	0,833	56	68	27	0,669	157
12	0,819	61,5	75	28	0,661	164
13	0,806	67,5	83	29	0,653	172
14	0,793	73	92	30	0,644	179
15	0,781	78,5	101	31	0,636	185
16	0,769	84,2	109	32	0,628	193
17	0,759	91	»	33	0,620	201
18	0,749	98	»	34	0,613	209
19	0,739	104	»	35	0,605	217

On voit que la formation d'acide à 16 pour 100 d'HCl serait capable de porter le mélange à l'ébullition. On doit donc absorber une grande quantité de chaleur pour refroidir le mélange.

Il faut que BR soit plus grand que AQ, ou en posant $A = B(1 - x)$, que l'on ait :

$$R > (1 - x)Q$$

ou

$$R > \frac{b - e}{a - e} Q.$$

Le tableau suivant donne les valeur de $C_a = C_t - Q$ pour différents titres et différentes températures.

VALEURS DE $C_a = C_t - Q$ DEPUIS LA TEMPÉRATURE t JUSQU'A EAU LIQUIDE ET ACIDE GAZEUX A 0°

Q_t est la chaleur de formation de 1 gramme de solution chlorhydrique : c'est donc $Q \times e$ (e étant le taux d'eau).

0/0	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
4	— 18,24	— 8,84	+ 0,56	+ 9,96	+ 19,36	+ 28,76	+ 38,16	+ 47,56	+ 56,96	+ 66,36	+ 75,76	+ 85,16
6	— 28,10	— 19,01	— 9,92	— 0,81	+ 8,28	+ 17,37	+ 26,46	+ 35,55	+ 44,64	+ 53,73	+ 62,82	+ 71,91
8	— 37,17	— 28,41	— 19,65	— 10,89	— 2,13	+ 6,63	+ 15,39	+ 24,15	+ 32,91	+ 41,67	+ 50,43	+ 59,19
10	— 45,90	— 37,42	— 28,94	— 20,46	— 11,98	— 3,50	+ 4,98	+ 13,46	+ 21,94	+ 30,42	+ 38,90	+ 47,38
12	— 54,56	— 46,37	— 38,18	— 29,99	— 21,80	— 13,61	— 5,42	+ 2,77	+ 10,96	+ 19,15	+ 27,34	+ 35,53
14	— 63,58	— 55,65	— 47,72	— 39,79	— 31,86	— 23,93	— 16,00	— 8,07	— 0,14	+ 7,79	+ 15,72	+ 23,65
16	— 71,40	— 63,71	— 56,02	— 48,33	— 40,64	— 32,95	— 25,26	— 17,57	— 9,88	— 2,19	+ 5,50	+ 13,19
18	— 79,54	— 72,05	— 64,56	— 57,07	— 49,58	— 42,09	— 34,60	— 27,11	— 19,62	— 12,13	— 4,64	+ 2,85
20	— 87,68	— 80,39	— 73,10	— 65,81	— 58,52	— 51,23	— 43,94	— 36,65	— 29,36	— 22,07	— 14,78	— 7,49
22	— 95,31	— 88,21	— 81,11	— 74,01	— 66,91	— 59,81	— 52,71	— 45,61	— 38,51	— 31,41	— 24,31	— 17,21
24	— 103,36	— 96,43	— 89,50	— 82,57	— 75,64	— 68,71	— 61,78	— 54,85	— 47,92	— 40,99	— 34,06	— 27,13
26	— 109,74	— 102,97	— 96,20	— 89,43	— 82,66	— 75,89	— 69,12	— 62,35	— 55,58	— 48,81	— 42,03	— 35,26
28	— 116,35	— 109,64	— 103,03	— 96,42	— 89,81	— 83,20	— 76,59	— 69,98	— 63,37	— 56,76	— 50,15	— 43,54
30	— 122,92	— 116,48	— 110,04	— 103,60	— 97,16	— 90,72	— 84,28	— 77,84	— 71,40	— 64,96	— 58,52	— 52,08
32	— 129,06	— 122,78	— 116,50	— 110,22	— 103,94	— 97,66	— 91,38	— 85,10	— 78,82	— 71,54	— 65,26	— 58,98
34	— 135,84	— 129,71	— 123,58	— 117,45	— 111,32	— 105,19	— 99,06	— 92,93	— 86,80	— 80,67	— 74,54	— 68,41

Le tableau suivant donne les valeurs de L pour différents titres et différentes températures.

VALEURS DE L DEPUIS EAU LIQUIDE ET ACIDE GAZEUX A 0° JUSQU'A EAU VAPEUR ET ACIDE GAZEUX A t°

HCl pour 100	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	200°	300°	400°	500°
0	616,6	621,4	626,2	631,0	635,8	640,6	645,4	650,2	655,0	703,0	751,0	798,0	847,0
5	586,01	590,69	595,37	600,06	604,74	609,42	614,50	618,78	623,47	670,28	717,10	752,96	810,68
10	555,42	559,99	564,55	569,12	573,68	578,25	583,20	587,37	591,94	637,56	673,20	717,93	774,76
15	524,84	529,28	533,73	538,17	542,62	547,06	551,91	555,95	560,41	604,85	639,30	682,90	738,44
20	493,25	498,58	502,90	507,23	511,56	515,88	520,61	524,54	528,88	572,13	605,40	647,86	702,03
25	462,66	467,87	471,08	476,29	480,50	484,71	489,31	493,13	497,35	539,41	571,50	612,83	665,71
30	432,08	437,17	440,26	445,35	449,44	453,53	458,02	461,71	465,82	506,70	537,59	577,78	629,39
35	401,49	406,46	409,43	414,40	418,38	422,35	426,72	430,30	434,28	473,98	503,69	542,75	592,07
40	370,90	375,76	378,61	383,46	387,32	391,17	395,42	398,88	402,75	441,26	469,79	507,71	555,75
45	340,32	345,05	347,79	352,52	356,25	359,99	364,12	367,47	371,22	408,54	435,89	472,68	521,44
50	309,73	314,35	316,96	321,58	325,19	328,81	332,83	336,05	339,69	375,83	401,99	437,64	485,12
55	279,14	283,64	286,14	290,64	294,13	297,63	301,53	304,63	308,16	343,11	378,09	402,61	448,80
60	248,56	252,94	255,32	259,69	263,07	266,45	270,23	273,22	276,63	310,39	344,19	367,58	412,48
65	217,97	222,21	224,49	228,75	232,01	234,27	238,93	241,80	245,10	277,66	310,29	332,54	376,16
70	187,38	191,51	193,57	197,81	200,95	203,09	207,64	210,39	213,57	244,95	276,39	297,51	339,85

On admet pour chaleur spécifique moléculaire de l'acide chlorhydrique 8,88.

Il est facile de voir que, dans des calculs approximatifs ou préparatoires, on peut ne pas tenir compte de la chaleur apportée par le gaz. Toutefois si l'on veut bien se rendre compte des phénomènes de condensation, surtout quand il s'agit des gaz très étendus et très chauds provenant de la calcine, il ne faut pas négliger les apports de calories. Il faut bien compter que les gaz de la calcine ne contiennent souvent que 1 pour 100 de HCl : il est donc utile d'employer des réfrigérants pour dissiper l'énorme quantité de chaleur apportée par les gaz inertes, avant de les mettre en présence de l'eau.

On voit que les gaz ne doivent jamais contenir la quantité de vapeur correspondant à l'état limite dont il est question ci-dessus, car on ne pourrait obtenir l'acide à 33 pour 100 généralement livré à l'industrie. Ils sont même généralement très loin de cette teneur limite.

En partant des expériences de Roscoë et Dittmar, Hurter a établi la formule empirique suivante :

$$C = [0{,}3040 - 0{,}0016t]P^{0{,}15}$$

dans laquelle C indique le nombre de grammes de HCl que peut fixer un gramme d'eau à la température t quand l'acide chlorhydrique a, dans le mélange gazeux, une tension P exprimée en millimètres de mercure.

Il nous semble que cette formule qui a la prétention de faire rentrer dans un moule uniforme tous les procédés de condensation ne répond pas à la réalité et que tout au plus elle peut servir d'indication approximative : sous ces réserves, nous donnerons les bases de calcul fournies par Hurter :

VALEURS DE 0,3040 — 0,0016t POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

T degrés		T degrés		T degrés		T degrés	
0	0,304	30	0,256	60	0,208	90	0,160
5	0,296	35	0,248	65	0,200	95	0,152
10	0,288	40	0,240	70	0,192	100	0,144
15	0,280	45	0,232	75	0,184	105	0,136
20	0,272	50	0,224	80	0,176	110	0,128
25	0,264	55	0,216	85	0,168	»	»

VALEUR DE $P^{0,15}$ POUR UNE PRESSION BAROMÉTRIQUE DE 760 m/m

HCl pour 100	$p^{0,15}$	HCl pour 100	$p^{0,15}$	HCl pour 100	$p^{0,15}$	HCl pour 100	$p^{0,15}$
5	1,726	30	2,257	55	2,473	80	2,615
10	1,915	35	2,311	60	2,505	85	2,639
15	2,035	40	2,357	65	2,535	90	2,662
20	2,124	45	2,400	70	2,564	95	2,684
25	2,197	50	2,438	75	2,590	100	2,705

Quand la pression barométrique est inférieure ou supérieure à 760 millimètres de la quantité b, on remplace P par $\frac{43,3b}{100}$ pour exprimer la pression partielle de HCl en millimètres de mercure.

Une fois les résultats approximatifs obtenus par la méthode de Hurter, on verra à revenir aux formules générales données ci-dessus pour faire entrer en ligne de compte le refroidissement et la température du liquide condensé.

Si nous nous reportons à l'équation (5)

$$A = B\frac{b-e}{a-e} = \frac{B(\lambda_e + R - \lambda_b)}{\lambda_e - C_a}$$

en nous rappelant la relation $a > b > c$, nous constatons que $\frac{A}{B}$ sera d'autant plus petit que λ_e sera plus grand et C_a plus petit, R restant constant.

Or, dans le cas des liquides analogues à l'acide chlorhydrique qui nous sert d'exemple, λ_e croît plus vite lorsque e décroît que lorsque la température augmente, et C_a décroît plus vite quand a augmente que lorsque la température s'élève ; d'autre part, pour que $\frac{A}{B}$ diminue rapidement, il faut que $a - e$ augmente plus vite que $b - e$. Les deux conditions ne sont donc pas contradictoires. Il y a, par suite, intérêt à faire rétrograder les produits condensés vers l'arrivée des gaz chauds pour vaporiser une partie de l'eau et obtenir de l'acide concentré.

Dans ces conditions, R sera en partie formé par la chaleur de vaporisation de l'eau redistillée ; nous avons donc économie à opérer ainsi.

Le plus souvent les gaz ne sont pas saturés de vapeur d'eau à leur sortie de l'appareil producteur, mais on les met en contact avec un liquide déjà plus ou moins chargé d'acide chlorhydrique et à une température plus basse qu'eux. C'est ainsi qu'on arrive à obtenir des acides riches de 32 à 33 pour 100 HCl. Dans la formule générale, il faut donc faire entrer la température du liquide et la chaleur de formation de la solution déjà existante. Dans ces conditions, le contact des gaz et du liquide détermine la dissolution de l'acide chlorhydrique et si le refroidissement n'est pas trop brusque, on ne voit pas se produire un brouillard sensible dans les gaz. Mais, si un courant gazeux chargé d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique gazeux et d'une quantité d'eau insuffisante vient à se refroidir rapidement, une partie de l'acide chlorhydrique forme avec l'eau une solution compatible avec la tension de l'acide chlorhydrique et la tempéra-

ture, et cette solution précipitée brusquement se condense à l'état de brouillard extrêmement ténu qui reste en suspension dans le courant gazeux.

Pour que ces particules liquides soient retenues par une surface liquide, il faut, puisqu'elles n'ont qu'une tension de vapeur très faible, qu'elles s'approchent très près de la surface du corps absorbant : comme, d'autre part, leur tension superficielle est d'autant plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que leur diamètre est plus faible, elles ne peuvent que très difficilement mouiller ce corps et sont entraînées dans le courant gazeux. Dans ces conditions, l'absorption ne peut être que très lente et il faut des tours énormes pour retenir convenablement l'acide chlorhydrique.

C'est évidemment ce fait qui a amené le Dr Affleck, du service de l'inspection anglaise, dans son rapport de 1885, à s'élever contre l'emploi du refroidissement avant la condensation, bien qu'il invoque principalement les inconvénients des ruptures des conduites de grès ou de verre. Il conseille de diriger directement les gaz dans les tours d'absorption. Il cite à l'appui de sa thèse la constatation suivante. Dans une fabrique fort bien dirigée de son district, il y a un groupe A de deux fours Deacon pourvus d'une conduite en verre de 96 mètres de longueur, desservi par des tours dont la capacité correspond à $1^{mc},415$ par tonne de sel attaquée par semaine, et un autre groupe B de deux fours Deacon qui alimentent, sans réfrigérant, une autre tour dont la capacité est de $1^{mc},870$ par tonne de sel attaquée par semaine. Il a observé les données suivantes :

	A	B
Température des gaz à l'entrée dans les tuyaux.	105°	»
— — les tours. .	64 5	118°
— à la sortie des tours. . .	51	64
HCl dans les gaz évacués par mètre cube. .	$9^{gr},646$	$8^{gr},268$

Nous trouverons plus loin l'explication très simple donnée par Schlœsing et au sujet de laquelle Lunge semble faire un absolue confusion.

Il est vrai qu'en Angleterre on s'attache peu à faire de l'acide chlorhydrique concentré, pourvu qu'il puisse servir à la production du chlore. Sur le continent, il n'en est pas ainsi, et il eût été intéressant que le Dr Affleck donnât la richesse des acides fournis par les deux groupes de fours.

En Allemagne principalement, on a employé des tours préparatoires où l'on fournissait aux gaz chauds de l'humidité pour empêcher la formation du brouillard.

Th. Schlœsing a proposé une solution différente et fort élégante. Puisque la formation du brouillard tient à ce que, dans les conditions actuelles, le corps à retenir ne possède pas une tension de vapeur suffisante, on peut, au lieu de la lui donner en l'hydratant, ce qui n'est pas toujours possible, la lui fournir en le réchauffant. Repassé à l'état de gaz, il reprend toute sa mobilité, son pouvoir de détente et peut aller chercher et atteindre le réactif absorbant.

Mais ici deux cas peuvent se présenter, que Th. Schlœsing avait parfaitement mis en lumière et que ses critiques ont oublié de discerner.

Si la vapeur ou le gaz reformé peut fournir avec le réactif absorbant un composé n'ayant pas de tension, l'absorption est immédiate et intégrale : c'est ainsi que si nous échauffons, au-dessus de 70°, un courant gazeux contenant en suspension des fumées de carbonate d'ammoniaque, de façon à dédoubler ce corps en anhydride carbonique et gaz ammoniac, et si nous dirigeons ce courant, si dilué qu'il soit, dans une tour à coke, maintenue à cette température et arrosée d'acide sulfurique, l'absorption est instantanée et complète, parce que le sulfate acide d'ammonium est absolument fixe dans les conditions de l'expérience.

De même, si nous portons à une température supé-

rieure à 360° un courant gazeux qui contenait en suspension des fumées d'acide sulfurique, et si nous le mettons, à cette température, en contact avec du chlorure de sodium convenablement divisé, nous absorberons tout l'acide sulfurique qui sera remplacé par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique plus facile à retenir.

Si nous mettons en présence, dans ces conditions, deux corps comme l'acide chlorhydrique et l'eau, dont l'union fournit un produit doué d'une tension de vapeur, nous aurons bien facilité l'union, mais nous ne pourrons faire que la solution limite dont la composition correspond aux données de Roscoë et Dittmar. Il coulera donc du bas de la tour une solution faible caractérisée par la relation indiquée par Hurter :

$$C = (0{,}304 - 0{,}0016t)P^{0{,}15}.$$

On ne peut donc prétendre, comme le demanderait Lunge, à faire un acide concentré ; il s'agit simplement, et la thèse est toute différente, d'obtenir une absorption rapide et complète et d'extraire une solution qu'on enverra s'enrichir au contact de gaz plus concentrés.

J'ai eu l'occasion d'étudier la question à propos de la condensation du gaz chlorhydrique provenant de la *calcine* de fours à flammes : j'ai constaté qu'en refroidissant à 250° les gaz très pauvres fournis par ces fours, nous pouvions retenir, sous forme d'acide 8° B (12,2 pour 100 HCl), dans une petite tour n'ayant pas 5 mètres de hauteur totale, tout l'acide chlorhydrique, tandis que les fumées d'acide sulfurique, qui n'avaient pas été révaporisées, échappaient presque complètement.

Il est probable que si on avait fait passer les gaz très chauds dans des *appareils à douches* fournissant un peu d'eau, on eût pu condenser l'acide sulfurique sans retenir d'acide chlorhydrique et obtenir ainsi une absorption complète des acides provenant du four.

Somme toute, c'est là-dessus que repose l'observation du Dr Affleck, et d'ailleurs dans les usines anglaises où l'ensemble des gaz est de prime abord envoyé à la tour, on ne dépasse guère, même avec les fours à moufle, 14° à 16° Baumé, tandis qu'à Hautmont, en faisant passer les gaz d'une batterie Hargreaves, d'abord dans des condenseurs à surface, alimentés par la tour d'absorption, on atteint 19° à 20° B.

Condenseurs et laveurs de gaz. — Il ne peut être question ici de recourir au procédé employé dans les laboratoires pour obtenir une dissolution d'un gaz et qui consiste à faire barbotter ce gaz à travers le dissolvant, soit par compression, soit par appel.

Cette méthode présente de nombreux inconvénients. D'abord elle est coûteuse. Calculons en effet le travail mécanique minimum à dépenser pour faire traverser à un mètre cube de gaz pris sous la pression normale une couche de liquide, en supposant que le gaz passe sans résistance à travers les tuyaux et avec une vitesse nulle, et qu'on absorbe exactement, pendant la compression, toute la chaleur dégagée par le changement de volume : nous trouvons qu'il faut dépenser les quantités de travail suivantes :

Pour traverser	0m,50	d'eau. . .	490	kilogrammètres.
—	1	— . . .	954	—
—	2	— . . .	1 824	—
—	3	— . . .	2 633	—
—	4	— . . .	3 379	—

Si, pour faciliter la dissolution, on crée une résistance supplémentaire d'une atmosphère, on arrive aux dépenses suivantes :

Pour traverser	0m,50	d'eau. . .	7 386	kilogrammètres.
—	1	— . . .	7 627	—
—	2	— . . .	8 095	—
—	3	— . . .	8 539	—
—	4	— . . .	8 990	—

Il est désavantageux de chercher à faire passer le gaz par aspiration, quand on craint de corroder les appareils compresseurs. On trouverait, en effet, en partant de la même hypothèse, que pour aspirer un mètre cube d'air à travers une couche d'eau de un mètre, il faudrait dépenser 1 052 kilogrammètres.

Si l'on réfléchit que l'on a souvent à dissoudre des gaz très dilués, contenus à la dose de 2 à 5 pour 100 dans une masse inerte, on voit que l'on serait amené à des dépenses mécaniques énormes ; on recourt donc le moins possible à cette méthode. Toutefois, nous nous y arrêterons un instant, parce que nous serons amenés à l'appliquer dans quelques cas, comme dans la régénération du manganèse.

Il est d'ailleurs à remarquer qu'à partir d'une certaine hauteur de liquide, l'effet utile décroît assez vite, parce que, d'une part, nombre de bulles se rejoignent et que, par suite, la surface de contact diminue, d'autre part, parce que, le liquide étant constamment brassé et rendu homogène, la vitesse d'absorption diminue rapidement, à mesure que la richesse du gaz s'abaisse et que le liquide s'enrichit et s'échauffe par suite de la condensation.

Cette méthode n'est donc pratiquement applicable que si l'absorbant fixe le corps à absorber sous une forme où il est dépourvu de tension.

On peut admettre que la vitesse d'ascension des bulles dans un liquide analogue à l'eau devient assez rapidement uniforme : elle ne dépasse guère, dans ce cas, d'après Hurter, $0^{m},30$ par seconde. La vitesse peut devenir encore plus faible dans un liquide visqueux. On peut donc arriver, si les gaz sont convenablement divisés, à une durée de contact notable, dès que la hauteur à traverser est grande. Par contre, si le liquide est visqueux, on est exposé à une production abondante de

mousses, pourvu que le passage devienne un peu rapide. De plus, si le gaz est chargé de fumées, il y a peu de raisons pour que ces fumées soient absorbées, car elles flottent dans une atmosphère relativement tranquille et ne peuvent être projetées brusquement contre la paroi de la bulle qui les contient.

Dans la plupart des applications, le gaz est refoulé à travers un faux-fond perforé, ou par des tubes percés de trous dans leur partie inférieure. Le mieux, dans ce cas, est de percer ces trous au niveau du tiers inférieur du diamètre du tube. Il est essentiel que tous les trous soient bien exactement percés dans un même plan horizontal pour que le débit soit régulier.

Pour déterminer le nombre de trous à pratiquer, on admettra qu'ils ont tous le même débit et que la vitesse d'écoulement est la même que s'ils débitaient dans l'air sous la même pression relative. Naturellement, dans le calcul des sections, il faut tenir compte de ce que le gaz s'écoule par une section étranglée, qui, dans le cas de l'écoulement en mince paroi, représente environ 0,6 de la section géométrique.

Afin d'assurer un écoulement identique par les trous, il convient de donner aux tuyaux une section beaucoup plus considérable que la somme des sections des orifices afin que la vitesse, et, par suite, la charge sous laquelle se produit l'écoulement soit aussi uniforme que possible d'un bout du tuyau à l'autre. C'est donc une grande erreur de calculer, comme le font certains praticiens, le diamètre du tuyau de façon que sa section soit équivalente à la somme des sections des orifices.

Quelquefois, quand la nature des opérations le permet, on dispose des diaphragmes perforés dans la hauteur du liquide pour diviser de nouveau les bulles et augmenter de cette façon les surfaces de contact (fig. 38).

Quand la réaction cherchée peut produire des incrus-

préférence des bacs en dalles assemblées, on est moins exposé à des ruptures et l'on donne une épaisseur notablement plus faible : dans le Nord de ce pays, où l'on peut se procurer un grès siliceux très dense et à grain très résistant, facile à cliver en plaques plates et de grande dimension, on adopte généralement $0^m,15$ d'épaisseur pour le fond, $0^m,10$ pour les parois verticales, $0^m,07$ pour le couvercle.

Ces bacs sont souvent employés pour recevoir les gaz chauds, mais ils présentent le grave inconvénient de ne pas se prêter convenablement au refroidissement par rayonnement nécessaire pour obtenir des liquides riches. Aussi leur substitue-t-on souvent des bonbonnes en grès qui n'ont que 8 à 12 millimètres d'épaisseur. Le grès doit être vitrifié pour être rendu imperméable et inattaquable.

En France et en Allemagne ces bonbonnes sont ventrues (fig. 42) ; elles ont jusqu'à 350 litres de capacité : on leur donne alors 1 mètre de hauteur et $0^m,800$ à leur plus grand diamètre. Naturellement, pour des appareils de petite production on adopte des dimensions individuelles moindres. En Angleterre on emploie le plus souvent des bonbonnes cylindriques : cette disposition assure plus de stabilité, mais le rapport de la surface libre du liquide à son volume est moins favorable.



Fig. 42. — Bonbonnes de condensation.

Le dôme des bonbonnes porte deux larges tubulures destinées à recevoir les tuyaux coudés qui servent à conduire les gaz. On ménage à ces tubulures, pour les dimensions ci-dessus, un diamètre de $0^m,15$ à $0^m,20$. Le mieux est de donner à ces tubulures une forme légèrement conique formant le bout femelle d'un joint, dont le tube

de raccordement constitue le bout mâle. Parfois le raccord est à joint hydraulique : cela permet un assemblage plus élastique, mais le dispositif convient peu pour les solutions volatiles telles que l'acide chlorhydrique. Quelques bonbonnes doivent avoir une troisième tubulure pour le remplissage, et une tubulure inférieure rodée dans laquelle on fixe un robinet de vidange en grès. Enfin des tubulures latérales permettent la circulation des liquides : ces tubulures sont de petit diamètre et sont souvent reliées par un simple tuyau de caoutchouc.

Dans la plupart des cas, et, en particulier, dans celui de la condensation de l'acide chlorhydrique, la dissolution augmente de densité à mesure qu'elle s'enrichit : il convient donc de prélever l'acide du fond d'une bonbonne pour le conduire à la surface du contenu de la bonbonne suivante.

On voit souvent indiqué de ménager, dans ce but, un canal dans la paroi même de la bonbonne : ce procédé n'est pas à recommander, car, si, pour une raison quelconque, le canal vient à se boucher et qu'il faille y introduire une tringle on risque fort de le casser ou de briser la tubulure : le mieux est, somme toute, d'engager dans la tubulure un tube courbé en verre dont la longue branche plonge presque au fond de la bonbonne, tandis que la branche la plus courte, fait joint dans la tubulure grâce à un caoutchouc : ce tube peut être rapidement nettoyé ou remplacé.

Ce dispositif est peu favorable à une condensation rapide et complète du gaz dilués dans un grand volume de gaz inerte : aussi n'est-il appliqué que dans des cas particuliers.

Appareils mécaniques horizontaux. — Lorsque l'on peut employer, sans inconvénient, des métaux, on recourt parfois à un renouvellement mécanique des surfaces de contact qui, sous un petit volume, procure une capa-

cité d'absorption très considérable. On en voit des applications dans quelques usines à gaz ou fabriques de coke pour l'extraction de l'ammoniaque entraînée par les gaz, ou pour celle de la benzine et des carbures analogues.

Cette méthode permet en même temps un renouvellement méthodique des liquides absorbants. L'appareil figuré à propos de l'ammoniaque (t. I, p. 427) consiste, en principe, en un cylindre horizontal divisé par des cloisons transversales en une série de compartiments, communiquant ensemble par une large ouverture concentrique à l'axe. Le liquide absorbant entre par une extrémité et sort par l'autre en passant par toutes les ouvertures. Les gaz ou vapeurs circulent en sens inverse en passant par les mêmes ouvertures. Mais un arbre longitudinal mû mécaniquement porte, dans chaque compartiment, une série de disques dont un seul est calé sur l'axe et dont les autres maintenus, par des entretoises et des bossages, à distance constante, sont entraînés par le premier dans un mouvement lent qui fait plonger leurs différentes parties successivement dans le liquide et les en retire ruisselants. Les cloisons portent d'ailleurs, dans le sens du mouvement des gaz ou des vapeurs des tubulures cylindriques qui amènent ces derniers entre les disques et les obligent à pénétrer entre ceux-ci pour s'échapper par la circonférence, lécher le disque fixe pour passer dans le compartiment suivant : on arrive ainsi à laminer, en quelque sorte, le courant gazeux et à le forcer à passer en lames minces en présence de couches minces du réactif absorbant ; on obtient donc, dans un volume beaucoup plus restreint, un effet utile incomparablement plus grand que dans le type précédent : mais on voit qu'un appareil de ce genre ne se prête qu'à des applications restreintes dans la grande industrie chimique, d'une part parce qu'il suppose des gaz sans action sur des parois métalliques, d'autre part, parce qu'il a une sur-

face rayonnante faible vis-à-vis de sa surface absorbante et devient impropre, par suite, à la production de solutions très concentrées aux dépens de gaz chauds et dégageant, dans leur condensation, une quantité considérable de chaleur. Il est vrai, que si l'on peut employer des matériaux métalliques, on peut refroidir artificiellement l'appareil par un arrosage d'eau froide.

Dans un autre ordre d'idées, l'auteur a employé un appareil analogue, avec un grand avantage, à l'extraction de produits entraînables par la vapeur d'eau contenue dans des matières pâteuses.

Tours d'absorption. — Le plus souvent la nature chimique des produits à condenser s'oppose à l'emploi des appareils mécaniques dont on vient de voir le principe. On recourt à la même idée en supprimant l'emploi d'organes intérieurs et se servant uniquement de la pesanteur pour renouveler les surfaces absorbantes au contact le plus intime possible du courant gazeux qu'il s'agit de dépouiller de ses éléments utiles.

Le travail mécanique à dépenser est beaucoup moindre que dans les cas précédents, il consiste à élever au-dessus de la tour d'absorption une quantité de réactif absorbant relativement faible.

Quand le réactif absorbant est capable de former avec les gaz ou vapeurs une combinaison fixe, quand de plus l'affinité est très grande, il y a avantage à faire arriver les gaz chauds dans le haut de la tour et à les évacuer par le bas : on est sûr alors que les gaz occupent partout toute la section de la tour, et qu'il ne peut y avoir d'engorgement.

Mais, si les produits dissous ont une tension de vapeur, on est amené à faire un épuisement méthodique des gaz ; par suite, ils entreront par le bas et sortiront par le haut. C'est le cas le plus général. On devra d'ailleurs, dans ce cas, recourir à des surfaces d'ab-

sorption très développées. On déterminera les sections libres de façon que la résistance due au frottement sur les surfaces absorbantes ne soit qu'une fraction faible du tirage dont on dispose et on donnera une grande hauteur pour avoir la surface voulue.

Au reste, à mesure que les gaz s'appauvrissent en s'élevant, l'effet utile de la colonne va en décroissant rapidement.

Considérons, en effet, un gaz qui dégage assez peu de chaleur en se dissolvant pour que cette chaleur soit négligeable ou soit compensée exactement par le rayonnement de la tour.

Appelons G le poids des gaz inertes, et t le taux du gaz absorbable rapporté à 100 de gaz inertes, le poids de gaz absorbables existant dans une section considérée sera toujours Gt ; appelons d'ailleurs A la quantité du réactif absorbant passant par unité de temps, τ le poids de gaz dissous pour 100 du réactif primitif, L la hauteur de la tour, l sa hauteur depuis la base jusqu'à une section déterminée ; supposons qu'il y a assez de frottement dans la tour pour que la vitesse de chute soit uniforme : et admettons que l'absorption soit proportionnelle au temps et à la différence de teneur du liquide et du gaz (ce qui est sensiblement exact pour les gaz très dilués), nous aurons évidemment les relations :

$$G dt = AK dl (t - \tau) = A d\tau,$$

d'où : $d\tau = \frac{G}{A} dt$ d'où $\tau = \frac{G}{A} t + C^{te}$;

si nous appelons T le titre initial du gaz, α son titre final, Θ le titre final du liquide absorbant, nous avons évidemment :

$$0 = \frac{G}{A} \alpha + C^{te},$$

d'où $$\tau = \frac{G}{A} (t - \alpha)$$

et
$$\Theta = \frac{G}{A}(T - \alpha).$$

Notre relation devient donc :

$$Gdt = -AKdl\left(t - \frac{G}{A}(t - \alpha)\right) = -Kdl[\alpha G + (A - G)t]$$

ou
$$\frac{Gdt}{\alpha G + (A - G)t} = -Kdl,$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{G}{A - G}\,\text{log. nép.}\,[\alpha G + (A - G)t] = -Kl + C^{te},$$

pour $l = o$ on a
$$t = T,$$
d'où :
$$\frac{G}{A - G}\,\text{log. nép.}\,\frac{\alpha G + (A - G)T}{AG + (A - G)t} = Kl;$$

ainsi, quand les distances de la section considérée à la base de la tour croissent en progression arithmétique, les titres décroissent sensiblement suivant une progression géométrique ; on conçoit donc qu'il faille, pour assurer une absorption complète, des hauteurs considérables si l'on ne peut compter que sur la solubilité des gaz dans un produit ayant une tension de vapeur.

Si l'on ajoute à cela que l'absorption du gaz dégage de la chaleur, ce dont nous n'avons pas tenu compte, et diminue d'autant la faculté d'absorption du réactif en augmentant sa tension de vapeur, on voit que ce procédé exige, pour être satisfaisant, l'emploi de tours très élevées et, par suite, fort coûteuses.

Par contre, en se résignant à ces dépenses considérables, on peut, si la construction est bien soignée, et si l'arrosage de la tour se produit très régulièrement, obtenir un épuisement presque complet sans sacrifier la richesse du liquide recueilli.

On peut d'ailleurs être exposé à de graves déboires, si

la garniture intérieure de la tour n'est pas parfaitement régulière, surtout quand la tour est remplie de coke. Il peut, en effet, se présenter, çà et là, des régions trop tassées qui gênent le passage des gaz : dès lors ceux-ci ne circulent que dans les chemins de moindre résistance, tandis que les liquides, qui n'ont qu'une petite vitesse, circulent partout. Le même inconvénient se présente si un tassement des fondations détermine une inclinaison de la tour. Dans ce cas, tout le liquide passe d'un côté et les gaz de l'autre sur une grande partie du chemin ; l'absorption devient très défectueuse et, même, dans le cas des tours à coke desservant la calcine d'un four à flammes, on est exposé à un incendie.

A mon avis, on devrait renoncer à l'emploi du coke qui est toujours de forme irrégulière et dont quelques morceaux peuvent s'écraser, malgré le soin apporté au triage : il vaut mieux se servir de pièces réfractaires en grès vitrifié ayant des formes géométriques, prismes rectangulaires pleins ou perforés, ou cylindres creux cannelés empilés régulièrement en chicanes, de façon à présenter de très grandes surfaces, tout en offrant aux gaz un passage parfaitement uniforme dans chaque section, et retardant suffisamment les liquides par les cannelures de leur surface. S'il s'agit de gaz très chauds, on prévient les ruptures des cylindres en les fendant suivant une génératrice.

Alimentation des tours. — Naturellement le liquide absorbant doit être réparti sur toute la surface d'une façon parfaitement uniforme : pourvu d'ailleurs que toute cette surface soit régulièrement mouillée, l'arrosage peut être périodique.

Quelquefois on se contente de projeter un jet unique par un tube traversant le couvercle de la tour, sur une plaque horizontale qui l'éparpille dans toutes les directions. Ce procédé est peu satisfaisant.

Raulin a proposé un procédé basé sur le même principe, mais préférable, donnant un arrosage intermittent d'amplitude variable, et, par suite, pouvant rencontrer tous les points d'une section. Ce procédé est basé sur l'amorçage intermittent d'un syphon débitant plus qu'il ne reçoit, et coulant par suite avec une vitesse décroissante, de façon que la nappe produite par le choc de son jet sur une plaque, ait une amplitude variable. Un petit vase (fig. 43) muni d'un siphon de 4 millimètres de diamètre descendant de 0^m15 au-dessous du fond est alimenté par un filet d'eau continu, et se vide d'une façon intermittente dans un second vase plus grand, pourvu lui aussi d'un siphon passant par une tubulure ayant 10 millimètres de diamètre intérieur et une longueur utile de $0^m,25$: celui-ci alimente un troisième vase, pourvu aussi d'un siphon du même genre, ayant $0^m,40$ de longueur utile en dessous du fond, et au plus 20 millimètres de diamètre et ainsi de suite, de façon que chaque vase se vide à intervalles de plus en plus éloignés, mais avec une vitesse d'écoulement croissante. Une fois chaque vase plein, le siphon est amorcé par une arrivée brusque du contenu du vase supérieur et se vide rapidement.

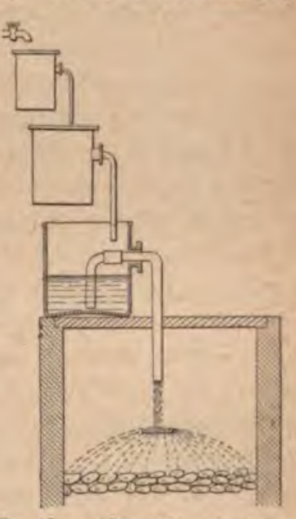


Fig. 43. — Alimentation des tours d'après Raulin.

Le dernier siphon pénètre dans la tour et débouche au-dessus d'une plaque destinée à briser son jet, et dont le diamètre est le triple de celui de ce siphon ; le jet se brise sur cet obstacle et forme une nappe liquide en forme de cloche ; d'après Raulin, si l'on appelle H la

hauteur du dernier vase, l la longueur du siphon, s son diamètre, le rayon maximum de la section arrosée est donné par

$$R = GH\sqrt{\frac{d}{l+54d}};$$

la plaque ne doit jamais être à plus de $\frac{1}{2}$ R de la garniture. A mesure que le vase se vide, le rayon de la cloche liquide diminue et, par suite, toute la surface est arrosée.

Il semble plus sûr de recourir à un arrosage mécanique automatique.

Un des systèmes les plus simples consiste à faire arriver le réactif absorbant dans un vase où il perd sa vitesse (fig. 44) et d'où il sort par des ouvertures pratiquées à la partie inférieure pour se rendre dans un vase concentrique portant des échancrures à la partie supérieure de son rebord : si les niveaux de ces échancrures sont dans le même plan horizontal, l'écoulement se fait également par chaque échancrure et peut par suite alimenter d'une façon uniforme des orifices d'arrosage pratiqués dans le ciel de la tour.



Fig. 44. — Alimentation par trop pleins.

Ce système est très acceptable quand le vase est en métal mou et flexible comme le plomb. Dans ce cas, les échancrures s'obtiennent en fendant le métal et recourbant vers l'extérieur la lame mince obtenue. On arrive en modifiant légèrement la courbure de cette lame à régulariser l'écoulement. Mais le procédé est peu applicable quand il faut recourir à des distributeurs en grès exposés à se déniveler et qu'on ne peut retoucher.

Parfois, dans ce cas, on recourt à un procédé grossier reposant sur l'emploi de tubes perforés déversant le réac-

tif sous pression. Ce procédé est peu à recommander, parce qu'il arrive fréquemment que des orifices soient partiellement ou complètement obstrués par des matières solides entraînées par le courant liquide ce qui dérange l'arrosage.

Parmi les répartiteurs mécaniques on peut distinguer deux types, le vase basculeur et le tourniquet à réaction.

Le vase basculeur (fig. 45) consiste en une lame en métal ou en poterie légèrement concave et pourvue de saillies incomplètes divisant ce vase en autant de déversoirs qu'il y a de compartiments à arroser. En dessous est un axe de rotation, et suivant le rayon passant par l'axe est une cloison formant avec le fond deux vases se présentant alternativement sous le jet d'un tuyau : dans le cas où le jet est abondant, on le fait arriver, pour éviter les éclaboussures, dans deux entonnoirs fixés sur la paroi de séparation de façon que le liquide s'écoule sans choc sur le fond. Afin que le basculeur ne soit pas fou, on fixe sur l'axe dans le plan de la cloison une tige métallique portant un contrepoids réglé de façon que le vase ne puisse basculer que quand il a reçu un poids déterminé de liquide. On alimente ainsi alternativement la moitié des distributeurs.

Fig. 45. — Basculeur.

D'ailleurs, quand il s'agit d'alimenter une tour a très large section, comme un Glover, on peut combiner les deux systèmes, employer le vase basculeur pour alimenter des distributeurs par déversement qui n'ont que 4 à 6 déversoirs et que l'on peut, par suite, très facilement régler.

Un autre appareil assez souvent employé est le tourniquet à réaction, dont la première application industrielle paraît due à Schlœsing et qui a été vulgarisé par Segner

de figure de l'orifice. Si le débit varie, la charge varie dans le même sens, de telle sorte que les débits sont proportionnels aux racines carrées des charges. On peut donc une fois l'appareil taré, lire sur une échelle gravée sur le tube central des nombres proportionnels aux débits, ou enregistrer automatiquement les niveaux grâce à un flotteur et vérifier la marche quotidienne du distributeur.

Pour assurer une uniformité convenable de la distribution, il est essentiel que le liquide arrive au distributeur sous pression constante. Un des appareils les plus simples de régulation est représenté figure 50. Le liquide à distribuer arrive dans la tubulure *a*, étranglée par une lame *b* à arête vive qui peut être obturée par une sphère *i* suspendue à la tige *c*, et sort par la tubulure *d* et le robinet *r*. La tige *c* porte deux repos *e* et *e'* et glisse dans une entretoise *g*. Un flotteur *f* clos par un tube *i* portant deux butoirs. *k* et *k'* suit le mouvement du liquide et soulève la soupape si l'afflux du liquide est trop grand : s'il diminue il appuie sur la sphère et augmente l'ouverture. On laisse un jeu d'un ou deux centimètres entre les repos et les butoirs pour que si, par hasard, la sphère venait à se coincer, le flotteur acquière une certaine vitesse de chute et décole la soupape.



Fig. 50. — Régulateur d'alimentation.

Naturellement si le liquide est de l'eau, on emploiera un des robinets à flotteur qui existent dans le commerce.

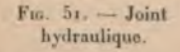


Fig. 51. — Joint hydraulique.

Le haut des tours devant généralement être étanche, l'introduction des liquides se fait par un joint hydraulique. Souvent ce joint est uniquement constitué par un tube recourbé vers le haut et traversant la paroi. Mais quand le ciel des tours est en pierre, on recourt au dis-

positif ci-contre (fig. 51). Pour chaque orifice de distribution, on creuse dans la pierre un orifice conique, dans lequel on fixe par un mastic approprié un vase en poterie portant dans l'axe un tuyau faisant saillie des deux côtés et recouvert par une cloche en poterie à bords crénelés qui constitue une fermeture hydraulique.

Tours à plateaux. — Le dispositif suivant dû au fabricant de poterie Ludwig Rohrmann, sur les indications de Lunge, doit se prêter fort bien à la condensation de vapeurs acides, tenant un brouillard en suspension (fig. 52).

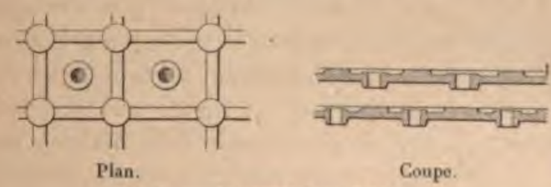


Fig. 52. — Plateau Lunge-Rohrmann.

Il consiste, en principe, en une série de plateaux en poterie superposés à intervalles réguliers dans une tour, de façon à être indépendants les uns des autres et à n'être supportés que par les bords.

Chaque plateau est divisé par deux séries rectangulaires de nervures en alvéoles carrées au centre desquelles se trouve un orifice à bords légèrement relevés, de façon à maintenir dans les alvéoles une petite couche de liquide de quelques millimètres. Le liquide qui arrive des plateaux supérieurs se mélange avec celui-ci, et le mélange s'écoule goutte à goutte par l'orifice dont l'extrémité inférieure fait également saillie sur la plaque. On s'arrange d'ailleurs pour que les nervures d'un plateau correspondent aux orifices des plateaux immédiatement supérieur et inférieur; le liquide tombe donc sur le massif existant aux angles de chaque alvéole.

On arrive ainsi à renouveler lentement et d'une façon

continue la mince couche de liquide qui couvre le dessus des plateaux et mouille leurs orifices.

D'autre part, les vapeurs divisées en filets minces par les trous de chaque plaque, viennent heurter les parties pleines de la plaque immédiatement supérieure mouillées par condensation, leur abandonnent les particules en suspension, se brassent énergiquement et acquièrent une grande homogénéité très favorable aux réactions, en même temps qu'elle entrent en contact intime avec les liquides maintenus sur les plateaux.

La tour à plateaux doit donc, grâce aux conditions favorables qu'elle présente pour la condensation, exiger un volume moindre que les tours à empilages où les liquides circulent trop rapidement et exigent, par suite, un développement superficiel énorme pour rester, un temps suffisant en contact avec les vapeurs. Il faut toutefois bien calculer ses dimensions transversales pour que les pertes de charge produites par ces passages successifs à travers des orifices étroits ne deviennent pas trop considérables pour nuire au tirage.

Lunge estime qu'une tour à plateaux peut faire de 10 à 20 fois autant de travail qu'une tour à coke de même capacité.

Il semble toutefois que les plateaux de ces tours doivent être exposés à des ruptures fréquentes à la suite de variations brusques de température.

Division du liquide dans le courant gazeux. — Un troisième type a été souvent proposé et presque toujours rejeté. Il consiste dans l'emploi d'eau plus ou moins pulvérisée injectée au sein de l'atmosphère gazeuse. On objecte à ce procédé que, la vitesse de chute des gouttelettes étant très grande, la surface de contact et le temps de contact sont très réduits. Cela est parfaitement exact dans la plupart des cas où le procédé a été employé. Il est certain qu'on n'obtient qu'un résultat fort médiocre

en faisant tomber une pluie fine dans un grand caniveau traversé par les gaz, et que, de plus, l'effet est encore amoindri si, entraînées par les mouvements irréguliers du courant gazeux, les gouttelettes viennent à se rencontrer, se réunir et se condenser en une grosse pluie. Mais il en est autrement si on interrompt régulièrement la chute à faibles intervalles par des plateaux finement perforés léchés par le courant gazeux. On peut obtenir ainsi, dans un petit volume, une surface énorme parfaitement utilisée.

Cette solution est, en particulier, excellente lorsqu'il s'agit d'établir un équilibre de tension entre des vapeurs et un liquide chaud sans créer de contre-pression et que la vitesse du courant gazeux peut varier entre des limites très éloignées.

Condensation d'un mélange de plusieurs vapeurs. — On ne peut généralement rien dire, *a priori,* quand plusieurs vapeurs de corps entièrement solubles les uns dans les autres sont en présence ; mais il se présente souvent un cas particulier où le troisième corps existe en petites quantités et peut être considéré comme une impureté à éliminer d'une partie au moins de la masse totale.

Étudions ce cas spécial, en admettant que l'impureté considérée est en quantité assez faible pour ne pas changer sensiblement les conditions de volatilisation et de condensation de la masse principale.

Si nous appelons s le taux de l'impureté considérée dans l'unité de poids du dissolvant bouillant, σ le taux de la même impureté dans l'unité de poids des vapeurs saturées produites par ce liquide sous une pression déterminée, nous pouvons représenter, comme dans la plupart des relations physiques, la valeur de σ par une expression empirique :

$$\sigma = \mathrm{K}s + \mathrm{K}'s^2 + \mathrm{K}''s^3 \ldots\ldots$$

et le plus souvent nous pouvons, sans erreur sensible,

quand s est petit, nous en tenir à la relation simple $\sigma = Ks$, K étant un coefficient numérique déterminable par expérience et variant lentement quand s varie entre certaines limites : nous donnerons à ce coefficient sa valeur moyenne correspondant aux limites possibles dans le cas considéré.

Dès lors, appelons P le poids des vapeurs soumises à la condensation, $p = mP$ le poids condensé à un moment donné, Σ le taux pour 100 initial de l'impureté considérée dans les vapeurs avant condensation, s_1 le taux pour 100 dans le liquide condensé, $\sigma_1 = Ks_1$ le taux pour 100 restant dans les vapeurs non condensées. Nous aurons la relation évidente :

$$P\Sigma = ps_1 + (P - p)Ks_1,$$

d'où :
$$s_1 = P\Sigma \times \frac{1}{p + K(P - p)} = \Sigma \frac{1}{K + m(1 - K)}.$$

Il reste dans les vapeurs :

$$(P - p)Ks_1 = P\Sigma \frac{K(1 - m}{K + m(1 - K)}.$$

Condensons une nouvelle quantité $p = mP$, nous aurons :

$$(P - p)Ks_1 = ps_2 + (P - 2p)Ks_2,$$

d'où :
$$s_2 = \frac{(P - p)Ks_1}{p + K(P - 2p)} = \frac{K(1 - m)s_1}{K + m(1 - 2K)},$$

$$s_2 = \Sigma \frac{K(1 - m)}{[K + m(1 - K)][K + m(1 - 2K)]}.$$

D'une façon générale nous aurons la relation :

$$s_n = \frac{K^{n-1}(1 - m)(1 - 2m) \ldots\ldots [1 - (n - 1)m]}{[K + m(1 - K)][K + m(1 - 2K)] \ldots\ldots [K + m(1 - nK)]}.$$

Pour discuter cette relation compliquée, écrivons-la sous la forme :

$$s_n = s_{n-1} \frac{K[1 - (n - 1)m]}{K + m(1 - nK)},$$

d'où nous déduisons :

$$\frac{s_n - s_{n-1}}{s_{n-1}} = \frac{m(K-1)}{K + m(1-n)K}.$$

Le dénominateur de cette expression ne peut être négatif, car il faudrait que $1 - mn$ fut négatif, ce qui est impossible, donc le taux de l'impureté considérée ira en croissant ou en décroissant dans les produits successifs de la condensation, suivant que K sera plus grand ou plus petit que l'unité.

Supposons K supérieur à l'unité, les produits condensés au début seront plus purs que si nous avions condensé brusquement la totalité des vapeurs, nous tendons à concentrer l'impureté considérée dans les dernières vapeurs non condensées. C'est l'inverse si K est inférieur à l'unité.

Pour avoir une idée de ce qui se passe, supposons notre condenseur divisé en 9 parties dont chacune condense un 10e du poids des vapeurs entrant dans l'appareil : nous trouvons les résultats suivants :

NUMÉROS des COMPARTIMENTS	VALEURS DE $\frac{\sigma}{\Sigma}$					VALEURS DE $\frac{s}{\Sigma}$				
	K=5	K=2	K=1	K=0,5	K=0,2	K=5	K=2	K=1	K=0,5	K=0,2
1	1,085	1,053	1	0,909	0,714	0,218	0,526	1	1,818	3,571
2	1,193	1,114	1	0,818	0,495	0,238	0,557	1	1,636	2,478
3	1,326	1,189	1	0,727	0,183	0,265	0,594	1	1,454	0,913
4	1,496	1,280	1	0,636	0,116	0,299	0,640	1	1,273	0,582
5	1,726	1,396	1	0,346	0,070	0,345	0,698	1	0,692	0,349
6	2,191	1,552	1	0,288	0,039	0,438	0,776	1	0,576	0,194
7	2,739	1,773	1	0,231	0,017	0,548	0,887	1	0,461	0,086
8	3,735	2,128	1	0,173	0,006	0,747	1,064	1	0,346	0,032
9	6,226	3,448	1	0,115	0,002	0,245	1,724	1	0,230	0,009

Si nous avions condensé en bloc les 9/10e des vapeurs,

à la même température, nous aurions obtenu les résultats suivants :

[illegible] [illegible] 1 0,526 0,217 0,714 0,909 1 1,052 1,087

La condensation fractionnée à haute température donne donc un moyen très sérieux de purification.

Nous en avons vu un exemple dans l'appareil de Rohrmann appliqué à la fabrication de l'acide azotique.

Si la condensation est continue, on trouve que la relation :

$$\frac{s_n - s_{n-1}}{s_n} = \frac{m(K-1)}{K + m(1 - nK)}$$

devient :

$$\frac{s_1}{s} = -\frac{sp(1-K)}{K(P-p)},$$

d'où : $$\log.\ \text{nép.}\ s = \frac{1-K}{K} \log.\ \text{nép.}\ (P-p) + C^{te},$$

ou appelant s_0 le titre des premières traces condensées :

$$\log.\ \frac{s}{s_0} = \frac{1-K}{K} \log.\ \frac{P-p}{P}$$

ou remarquant que $\Sigma = Ks_0$

$$s = \frac{\Sigma}{K}\left(\frac{P-p}{P}\right)^{\frac{1-K}{K}}.$$

CHAPITRE X

APPAREILS POUR LA CONDENSATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

La condensation de l'acide chlorhydrique présente des difficultés spéciales dues à la haute température des gaz et à leur dilution. Il faut compter que, dans les calcines à flammes libres, les gaz peuvent atteindre jusqu'à 1100°, que, dans les fours à moufle, la température atteint souvent 400°, ainsi que dans les derniers cylindres de Hargreaves.

Nous empruntons à l'ouvrage de Lunge l'exemple suivant, provenant d'expériences faites à l'usine de Griesheim par le directeur Stroof. Malheureusement l'auteur n'indique pas à quel point ont été observées les températures relatées.

Système A. — La condensation est faite au moyen de bacs en pierre pour les gaz des cuvettes. Deux cuvettes alimentent un four à moufle. Les gaz des cuvettes se rendent dans un bac commun puis, après leur réunion, sont conduits par des tuyaux de poterie dans une série de 12 bacs en pierre et enfin dans une tour haute de 30 mètres. Les bacs ont intérieurement $1^{m},80$ de côté. Leur surface est donc de $38^{mq},88$.

Les gaz du four à moufle sont conduits d'abord par un tuyau de fonte, puis par des tuyaux de pierre et enfin des tuyaux de poterie dans une tour qui est commune à trois fours.

On charge 700 kilogrammes de sel gemme à 98 pour 100 toutes les 4 heures : l'opération, étudiée à intervalles de 1/4 d'heure, a donné les résultats suivants :

HEURES	CONDUITE DE LA CUVETTE			CONDUITE DE LA CALCINE		
	TEMPÉRATURE	HCl pour 100 en volume	OXYGÈNE pour 100 en volume	TEMPÉRATURE	HCl pour 100 en volume	OXYGÈNE pour 100 en volume
h. m.	degrés			degrés		
2 30	80	8,4	18,6	188	1,0	21,0
2 45	75	18,2	16,8	188	1,0	20,8
3	70	2,8	20,4	188	1,6	20,8
3 15	67	1,8	20,4	188	1,0	20,8
3 30	70	29,8	14,2	195	2,0	20,4
3 45	71	21,2	16,0	198	1,4	20,6
4	70	15,8	17,0	196	1,4	21,0
4 15	66	16,4	17,0	196	0,4	20,6
4 30	74	23,8	16,4	196	0,4	20,8
4 45	72	22,2	16,0	194	1,0	21,0
5	76	2,6	20,4	194	1,4	20,4
5 15	82	8,2	18,8	193	1,0	21,0
5 30	78	4,4	20,0	194	1,6	20,8
5 45	73	11,4	18,0	200	1,4	21,0
6	67	4,6	19,8	198	1,4	20,6
6 15	72	6,2	19,4	197	1,6	20,6
6 30	85	7,6	19,0	195	1,4	20,6
MOYENNE. . .		11,73	18,07		1,26	20,75

Si l'on admet qu'en chiffres ronds les 2/3 de la décomposition sont achevés dans la cuvette, on voit que, pour le dégagement total de 254,5 mètres cubes de HCl (calculé à 0°), il sort en 4 heures :

	de la cuvette				de la calcine		
	169mc,7	HCl à 0°			84mc,8	HCl à 0°	
soit	216 3	HCl	à 75°	soit	147 0	HCl	à 200°
	1 586 2	air			11 520 0	air	
	1 802mc,5				11 667mc,0		

ou par seconde :

de la cuvette		de la calcine	
0mc,015	HCl	0mc,01	HCl
0 110	air	0 80	air
0mc,125		0mc,81	

Système B. — Chaque cuvette envoie ses gaz dans un bac spécial, puis vient une grande bonbonne, et delà partent deux séries de 11 bonbonnes plus petites, communiquant ensemble par des coudes en poterie de 1 mètre de hauteur. Ces deux séries de bonbonnes aboutissent à une grande bonbonne, puis les gaz après avoir traversé deux séries semblables, se confondent dans une dernière bonbonne qui aboutit à une tour. Il y a ainsi pour deux fours 49 bonbonnes, dont le diamètre, au niveau du liquide est $0^{m},75$: ce qui donne pour les 49 bonbonnes une surface de $21^{mq},56$. Tous les gaz de deux cuvettes se rendent dans une même tour.

On charge 700 kilogrammes de sel gemme, soit 350 kilogrammes par cuvette toutes les 3 h. 30. L'expérience a donné les résultats suivants à intervalles d'un quart d'heure :

GAZ DE LA CUVETTE			GAZ DE LA CALCINE		
TEMPÉRATURE	HCl POUR 100 en volume	OXYGÈNE pour 100 en volume	TEMPÉRATURE	HCl POUR 100 en volume	OXYGÈNE pour 100 en volume
degrés			degrés		
80	29,6	14,4	256	4,2	20,2
97	32,0	14,4	242	3,2	20,2
97	23,2	14,8	242	2,2	20,2
92	5,0	19,8	256	1,4	20,4
88	6,0	19,8	254	1,4	20,4
82	1,2	20,6	260	1,4	20,6
72	8,8	19,2	258	2,4	20,4
70	33,4	13,8	248	1,8	20,0
66	55,4	9,2	248	2,6	20,4
76	85,4	2,8	254	2,0	20,4
76	75,4	5,0	258	1,8	20,4
70	60,0	8,0	268	4,0	20,0
76	25,6	14,8	244	3,6	20,0
76	26,4	15,6	252	4,4	19,6
86	15,4	17,0	244	3,2	19,8
MOYENNE.	31,8	14,0		2,64	20,2

seurs, et quelquefois l'on voit des conduites ayant une longueur de 100 mètres. Parfois, quand la place manque, on replie, dans le même but, la tuyauterie sur elle-même. Naturellement ce sont les parties les plus voisines du four qui agissent le plus énergiquement.

Ainsi, d'après une observation relatée dans les comptes-rendus des inspecteurs anglais, dans une usine de Saint-Helens, la température de l'air étant de 6°, les gaz réunis de la cuvette et du four à moufle, circulant dans un tuyau de poterie de $0^m,30$ de diamètre, avaient immédiatement à la sortie du four une température de 170° à $1^m,87$ plus loin, 136°,5 et, après un trajet ultérieur de $2^m,17$, 110° ; ils traversaient ensuite un bac en pierre de 6 mètres cubes et en sortaient avec une température de 76°,5 : après un trajet de 15 mètres dans un second tuyau de $0^m,30$ de diamètre, ils n'avaient plus qu'une température de 60°.

Dans un autre cas, les gaz s'étaient refroidis de 162° à 86°,5, après un trajet de 12 mètres dans un tuyau de poterie et de 162° à 75°,5, après un trajet de 28 mètres.

De tels tuyaux ne conviennent naturellement pas pour les calcines à flamme directe ; on emploie pour le début de la conduite soit des carneaux en maçonnerie, soit des tuyaux en fonte. Naturellement, dans le premier cas, le refroidissement n'est rapide qu'autant que les gaz sont encore très chauds. On ne peut d'ailleurs les employer que dans ce cas, autrement les briques, mêmes goudronnées, sont rapidement altéréés.

On donne aux tuyaux de poterie la plus grande longueur possible, et on les assemble à emboîtement sur des supports en bois en leur donnant une inclinaison suffisante pour l'écoulement des produits condensés : les joints sont faits avec un mastic de goudron et d'argile réfractaire. Il est bon de plonger les tuyaux pendant un jour ou deux dans le goudron bouillant avant de les employer.

On admet généralement que pour les gaz d'un four à moufle traitant 7 000 kilogrammes de sulfate par 24 heures, il convient de donner un diamètre de 0m,35. On emploiera pour les gaz de la cuvette un diamètre de 0m,25.

Appareils de condensation. — *Batteries de bonbonnes*. Dans les petites fabriques, le meilleur système de condensation à employer consiste en petites tours en poteries précédées d'une batterie de bonbonnes en grès. Ce système ne convient d'ailleurs que pour les fours à moufle.

Dans cette disposition on ménage le plus souvent la séparation du gaz de la cuvette de celle des gaz de la calcine, d'une part pour avoir un tirage suffisant, d'autre part pour pouvoir livrer à part les acides provenant des gaz de la cuvette qui sont plus blancs et moins chargés d'acide sulfurique.

Pour refroidir les gaz, quand on ne dispose pas de place convenable à l'établissement des longues conduites indiquées ci-dessus, on interpose entre les fours et les batteries de bonbonnes, une petite tour en matériaux réfractaires, dont les deux tiers supérieurs sont remplis par de petits cylindres en poterie réfractaire supportés par une grille. Les gaz arrivent au-dessous de la grille et s'échappent à la partie supérieure. La garniture intérieure est arrosée à longs intervalles (toutes les quatre ou six heures, par exemple) avec de l'eau dont l'évaporation refroidit les gaz et qui fixe une partie de l'acide sulfurique entraîné sans retenir une quantité sensible d'acide chlorhydrique à cause de la haute température, mais aide à la condensation. Une fois l'appareil en route, il est clair que les poteries sont mouillées d'une solution d'acide sulfurique étendue qui n'abandonne son eau que lentement et à une température relativement élevée ; il n'est donc pas nécessaire de renouveler très souvent le liquide qui mouille les poteries.

mètres, pour répartir également, sur toute la section, l'eau distribuée parcimonieusement par un petit tourniquet à réaction qui est alimenté par un bac à niveau constant établi à la partie supérieure.

Il est clair qu'on peut remplacer cette tour à ruissellement par une tour à plateaux, du genre Rohrman qui remplira là à la fois le rôle d'appareil à ruissellement et d'appareil à condensation par choc.



Fig. 53. — Tourelle finale et lanterne réglant le tirage.

Avec des tourelles de dimension aussi restreinte, et les résistances considérables causées par les pertes de charge qui résultent du passage dans les bonbonnes et les tuyaux de communication, on ne peut songer à un tirage naturel pour assurer l'allure des fours : il faut donc que les gaz, à la sortie des tourelles, soient aspirés par une cheminée convenablement chauffée. Aussi, dans beaucoup d'usines, associe-t-on à la fabrication du sulfate de soude une petite fabrication de coke destiné à alimenter le foyer du four à sulfate et dont les chaleurs perdues réchauffent les gaz déversés dans la cheminée. Il ne peut naturellement, dans ces conditions, être question de récupération de sous-produits : tous les gaz sont utilisés dans un four très simple, et envoyés à la cheminée avec toute leur chaleur disponible.

Les corps gazeux qui ont échappé à l'appareil de condensation se rendent du haut des tourelles dans un bac ou une grande bonbonne en communication directe avec la cheminée et, sur le trajet de chaque courant gazeux provenant de chaque tourelle on intercale une *lanterne*,

c'est-à-dire une partie élargie contenant un diaphragme percé de trous dont on bouche un plus ou moins grand nombre, d'après le tirage de la cheminée, de façon à régler le mouvement des gaz et à donner une vitesse aussi faible que possible dans les appareils de condensation, tout en évitant de causer des refoulements dans le four.

Le plus souvent les fours à sulfate sont dans un atelier couvert, et l'on met également les premières séries de bonbonnes sous un hangar pour qu'elles soient à l'abri des ruptures provenant de refroidissements brusques dus à un courant d'air où à la pluie. Mais les dernières bonbonnes et les tourelles sont en plein air, pour qu'on puisse utiliser le rayonnement et qu'en cas de rupture les ouvriers ne souffrent pas trop.

Bacs avec injection d'eau. — On a essayé de simplifier ces appareils de condensation très imparfaits en déterminant un refroidissement rapide des vapeurs et, pour cela, au lieu de faire circuler les gaz au contact de liquides qu'ils ne touchent que par la surface supérieure, on a proposé de pulvériser de l'eau dans une série de bacs au contact du courant gazeux et d'interposer des réfrigérants à surface entre les différents bacs.

Il est clair que, dans ces conditions, on est dans de très mauvaises conditions de travail. Une très petite quantité d'eau se trouve, à chaque instant, en présence d'une grande masse de gaz : si l'équilibre peut s'établir au point de vue de la température et de la tension, on arrive forcément à avoir l'acide le plus faible possible, correspondant au maximun de tension aqueuse et par suite au minimum de tension chlorhydrique prévu dans le chapitre précédent. On peut donc compter sur une condensation rapide de l'acide chlorhydrique, mais on n'obtiendra qu'un acide faible incompatible avec la plupart des usages industriels.

Le fond de la tour est constitué par des pierres très épaisses présentant une inclinaison du côté ou doit s'écouler l'acide, et assemblées par des joints à demi-épaisseur mastiqués soit au brai, soit avec un mélange de soufre et de sable : dans ce cas, on prend la précaution d'échauffer les faces du joint au-dessus de la température de fusion du soufre, en y faisant brûler du pétrole.

Pour assurer l'étanchéité des parois des tours, on se sert de boudins de caoutchouc emprisonnés dans des rainures, ou bien on fait couler du soufre dans celles-ci, après avoir pris la précaution de légèrement chauffer les pierres soit par du pétrole enflammé soit par un léger feu de bois. Les différents joints horizontaux sont contrariés de façon à donner une plus grande cohésion. Enfin, le tout est consolidé par des tirants en fer bien goudronnés.

Parfois, pour donner un peu d'élasticité à la construction, on rend les joints étanches avec des bandes de flanelle soigneusement imprégnées d'un mastic d'huile de lin cuite, de minium et de sulfate de baryum.

La grille est généralement supportée soit par des piliers en lave, soit par une série de plaques verticales en grès réfractaire ; les plaques intermédiaires portent naturellement des ouvertures pour permettre aux gaz de se répandre dans toute la section. Sur ces piliers ou ces plaques reposent des pièces horizontales qui supportent la garniture de la tour.

Cette garniture est généralement constituée par du coke métallurgique aussi dur que possible : les fragments qui reposent sur la grille sont longs et très gros, et disposés à la main en séries parallèles, perpendiculaires aux barreaux de la grille. On croise les fragments qui forment la seconde couche, et, ainsi de suite, en formant les couches successives de morceaux de plus en plus petits,

pour terminer par des fragments ayant 10 à 15 centimètres de longueur et 5 centimètres d'épaisseur. Tout ce travail doit être fait à la main et avec le plus grand soin afin d'assurer une circulation régulière des liquides et des gaz. La garniture de coke doit arriver jusqu'à l'orifice de sortie des gaz.

Au bout de quelques années, on doit remplacer le coke dont les interstices finissent par être bouchés.

Parfois on substitue au coke des pièces réfractaires perforées ou de petits cylindres d'argile, en forme de pots à fleurs dons les parois et le fond sont perforés de petits trous. Cette garniture est excellente, mais peu employée à cause de son prix.

Quand on se sert de coke, il est prudent d'interrompre la garniture tous les 8 à 10 mètres par une grille pour empêcher l'écrasement des couches inférieures.

Il est clair que l'on obtiendra de l'acide d'autant plus riche et une absorption d'autant plus complète que la tour sera plus élevée. Toutefois, comme on ne peut exagérer la hauteur sans compromettre la solidité et la stabilité, on emploie quelquefois deux tours juxtaposées de telle sorte que le haut de la première communique avec le bas de la seconde par un tuyau en grès.

Sur le continent, on établit généralement au pied de la tour de grandes auges en grès où se rassemble l'acide qui, au contact du gaz arrivant des fours, finit par atteindre le maximum de concentration. Mais cette disposition est peu employée en Angleterre.

Lorsqu'on emploie les tours à plateaux perforés, il faut, pour éviter une rupture de ces plateaux, refroidir soigneusement les gaz, en leur faisant traverser une série de tuyaux et de bonbonnes de façon que les gaz n'aient guère plus que 60° avant d'entrer dans les tours.

Dans les tours très élevées, l'acte même de la condensation détermine déjà une partie du tirage nécessaire.

Quand il y a une tour spéciale pour la cuvette, le tira
ainsi produit est souvent suffisant pour triompher
toutes les résistances supérieures. Tout au plus est
nécessaire de l'augmenter par l'addition de quelqu
mètres de tuyaux de poterie débouchant dans l'atmosphè

Mais, pour les vapeurs mélangées de beaucoup de g
inertes, surtout quand on travaille avec des calcines à f
direct, il n'en est plus ainsi et il convient de mettre
sommet de la tour en communication avec une gran
cheminée de l'usine.

Dans ce cas, il ne faut pas perdre de vue que l'a
sorption de l'acide chlorhydrique dilué n'est pas insta
tanée, et que, par conséquent, une circulation tr
rapide présenterait des inconvénients sérieux. Il convie
donc d'établir, dans le conduit d'appel, un regist
constitué par une plaque de grès perforée de nombre
trous dont on bouche un certain nombre par des capsul
en grès ou en verre de façon à ne donner que le tira
strictement nécessaire. Il est bon de tenir ce registre so
clef pour éviter que les ouvriers des fours ne donnent u
tirage trop énergique afin de ne pas être incommod
par les vapeurs acides.

Purification de l'acide chlorhydrique. — L'acic
chlorhydrique des fours à sulfate, surtout celui qui pr
vient de la calcine est toujours souillé d'acide sulfuriqu
Ce corps peut être très gênant.

C'est ainsi que, dans la régénération du noir anima
l'acide sulfurique donne lieu à la production de gyps
qui bouche les pores et se transforme par la calcinatio
en sulfure de calcium. Dans la fabrication du sel amm
niac et du chlorhydrate d'aniline, l'acide sulfurique gên
a cristallisation. Dans la galvanisation du fer, un acic
chlorhydrique contenant plus de 1 pour 100 d'acide sulf
rique détermine la formation de taches noires sur le
quelles le zinc ne se fixe pas.

Dans le procédé Weldon, pour la régénération du manganèse, l'acide sulfurique est nuisible, parce qu'il donne avec le chlorure de calcium un précipité de gypse qui augmente sensiblement le volume des dépôts et cause des pertes notables de manganèse au lavage.

Dans le procédé Deacon, pour la fabrication du chlore, l'acide sulfurique met rapidement l'appareil hors d'usage en paralysant l'action des sels de cuivre. Aussi, pendant de longues années, n'a-t-on employé, dans ce procédé, que l'acide chlorhydrique de la cuvette : la nécessité d'utiliser autrement l'acide de la calcine était une grande gêne.

Hasenclever a breveté en 1888 d'extraire de l'acide commercial HCl pur par l'action de l'air et de l'acide sulfurique concentré et chaud. Il employait pour cela une série de 8 ou 10 vases cylindriques en grès de $0^m,75$ de diamètre et $1^m,20$ de hauteur (fig. 57), protégés contre le refroidissement par une enveloppe de bois. Ces vases communiquaient entre eux par des tubulures latérales. L'acide chlorhydrique brut et l'acide sulfurique à 60° entraient dans le premier vase. L'acide sulfurique était chauffé à la température de 120°. Dans chaque vase on injectait de l'air par un tube perforé de façon à mélanger les réactifs et à entraîner le gaz chlorhydrique. On employait sept parties d'acide sulfurique pour une d'acide chlorhydrique de densité 1,15, et il sortait du dernier vase de l'acide sulfurique à 55° que l'on concentrait de nouveau à 60° dans des cuvettes à chauffage supérieur.

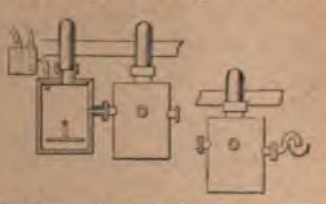


Fig. 57 — Batterie Hasenclever pour production de gaz chlorhydrique concentré et pur.

La quantité d'air injecté était réglée de façon à avoir le mélange convenable pour la réaction de Deacon :

$$2HCl + O = H^2O + 2Cl.$$

On n'envoyait d'ailleurs dans l'appareil Deacon que les gaz des 4 ou 5 premiers vases, les autres étaient beaucoup trop pauvres et retournaient aux appareils de condensation.

Hurter et Deacon brevetèrent, dans le même but, de faire passer les vapeurs impures d'acide chlorhydrique dans une tour arrosée d'acide sulfurique : plus tard, ils brevetèrent le passage d'un courant d'air sur un mélange de sel marin et d'acide sulfurique.

La société Péchiney et Cie obtient le mélange d'air et de vapeurs chlorhydriques sèches dans l'appareil suivant (fig. 58).

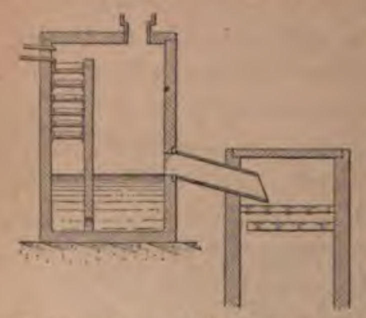


Fig. 58. — Appareil Péchiney pour production de gaz chlorhydrique.

Un vase vertical est divisé par une cloison verticale en deux compartiments inégaux communiquant par le haut et le bas. Le compartiment le plus étroit contient une série de cuvettes dans lesquelles on fait circuler un mélange d'acide sulfurique concentré et chaud et d'acide chlorhydrique impur et plus ou moins étendu. Une grande partie de l'acide chlorhydrique se dégage : ensuite le liquide passe dans le bas du grand compartiment et y est soumis à l'action d'un courant d'air réglé qui achève d'entraîner les dernières traces d'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique étendu est envoyé dans une tourelle analogue à un petit Glover où il est concentré par un courant d'air chaud, pour retourner à l'appareil de purification.

En réglant convenablement par l'analyse les proportions d'air et de gaz chlorhydrique, on arrive à transformer, dans l'appareil Deacon, 84 pour 100 de l'acide

chlorhydrique en chlore, tandis qu'autrefois on n'en transformait tout au plus que la moitié.

L'acide sulfureux est souvent nuisible en ce sens qu'il est facilement réduit à l'état d'hydrogène sulfuré qui forme des taches sur les métaux. On s'en débarrasse, avant la distillation, par l'addition d'un composé oxydant.

L'arsenic est aussi très souvent gênant : lui aussi donne des taches sur les métaux. Il a de plus l'inconvénient de donner un composé hydrogéné très vénéneux.

Un des moyens employés pour l'éliminer consiste à ajouter une solution de protochlorure d'étain, à la solution concentrée d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité brun consistant en arsenic métallique accompagné de 2 à 4 pour 100 d'étain. Cette réaction ne se produit qu'autant que l'acide a une densité de 1,182 à 1,123. Avec un acide à 1,115 elle n'est plus qu'incomplète ; avec un acide à 1,100 elle est presque nulle.

Il est essentiel de bien laisser le dépôt se faire, de filtrer et de ne distiller que la partie claire.

Toutefois, Hager a fait remarquer que si le dépôt n'est pas complètement éliminé, le liquide distillé contient toujours de l'arsenic, même quand on a employé un excès de chlorure d'étain. De plus, il a constaté qu'à la distillation il passe du bichlorure d'étain.

CHAPITRE XI

GÉNÉRALITÉS SUR LA SOUDE ET LES SELS ALCALINS DU SODIUM

Historique. — De tous les sels employés par l'homme, le carbonate de sodium est certainement le plus important après le chlorure.

L'industrie humaine s'adresse en effet, parmi toutes les énergies chimiques, surtout aux énergies alcalines, et spécialement à celle des oxydes des métaux particulièrement désignés sous le nom d'*alcalins*. Les deux seuls qu'elle emploie couramment sont la *potasse* et la *soude*. Nous avons appris précédemment à isoler le carbonate de potassium, il nous reste à étudier l'extraction du carbonate de sodium dont le rôle est maintenant prépondérant.

Il n'en a pas été toujours ainsi. Jusqu'à la fin du XVIIIe siècle, c'était au contraire la potasse qui jouait le principal rôle. Cependant l'autre alcali paraît avoir été connu de toute antiquité. Dans l'ancien testament il est question d'une matière appelée *neter* qui servait au lessivage et qui faisait effervescence avec le vinaigre. Il est probable que ce mot s'appliquait à un sel naturel connu par les Égyptiens, et que c'est de lui que vient le terme νίτρον des Grecs, *natrum* des Romains.

Le mot *natron* désigna depuis le XVe siècle le carbonate de sodium. Aujourd'hui, comme nous le verrons, sa signification s'est resserrée et désigne un carbonate spé-

cial que l'on trouve dans certaines circonstances naturelles.

Au reste, pendant le moyen âge, les deux alcalis minéraux furent très mal distingués l'un de l'autre, si même ils l'ont été dans la plupart des cas, et les Arabes les confondaient sous le nom de *kali* ou *alkali*. Nous voyons avec les écrits de Geber paraître le mot *soda* s'appliquant du reste indirectement aux deux bases minérales fixes.

C'est, pensons-nous, Stahl qui, le premier, les différencia, et c'est Duhamel qui, en 1736, distingua nettement la base extraite du sel marin de la base extraite de la *crème de tartre*. Pendant longtemps on appela la première *alcali minéral*, la seconde *alcali végétal*.

Jusqu'à la fin du XVIIIe siècle, la potasse fut, pour ainsi dire, le seul alcali employé. On trouvait cependant dans le commerce, sous le nom de *soude*, deux produits éminemment différents.

L'un, que nous aurons à étudier, très riche en carbonate de sodium, était dû à des efflorescences du sol dans des conditions toutes spéciales et était, par suite, recueilli sur place, comme le salpêtre de l'Inde ou de Hongrie. L'autre était fourni par les cendres de certaines plantes croissant sur les terrains salés des bords de la Méditerranée et sur les dunes de la mer du Nord.

Le premier produit, beaucoup plus rare et d'un prix plus élevé que le second, ne s'appliquait, par suite, qu'à des usages restreints, comme la fabrication de certains émaux ou verres de Venise. Presque toute la soude employée dans les arts, jusqu'à l'époque de la première révolution française, provenait de la seconde origine, c'est-à-dire d'une source végétale, comme la potasse. Elle n'était pas raffinée, aussi présentait-elle de graves inconvénients pour l'industrie même rudimentaire de l'époque.

Déjà la production de la soude végétale brute devenait

insuffisante à la fin du XVIII[e] siècle, d'autant plus que l'exploitation des forêts pour la production de la potasse avait dévasté des régions entières, et l'on était obligé de s'adresser aux pays étrangers, à l'Amérique, à la Suède, à la Pologne, à la Russie, à l'Autriche pour se procurer cet alcali.

On comprend que, dès lors, les recherches des chimistes dussent se diriger vers la découverte d'un procédé nouveau pour la production des alcalis.

Le point de départ fut évidemment le travail de Duhamel du Monceau qui démontra en 1736 que le chlorure de sodium contient la base de la soude extraite des plantes arénicoles des bords de la Méditerranée. Dès lors, on s'attacha à modifier le sel marin de façon à transformer ce composé en un autre doué des propriétés alcalines.

En 1775, l'Académie des sciences de Paris mit au concours un prix de 12 000 livres pour le meilleur procédé permettant d'extraire la soude du sel marin. Ce prix, par une ironie du sort, ne fut pas distribué, car, quand la question fut résolue, la docte société n'existait plus.

Comme toujours, on peut dire que la question était « dans l'air ».

Deux ans plus tard, en 1777, le père Malherbe proposait de convertir d'abord le chlorure de sodium en sulfate, et de réduire ce sel en le calcinant avec un mélange de charbon et de fer. Ce procédé fut rejeté, malgré un rapport favorable des académiciens Macquer et Montigny. Il a été repris depuis, sous différentes formes.

En 1782, Guyton de Morveau et Carny, proposèrent de mélanger le chlorure de sodium avec de la chaux, de l'abandonner ainsi au contact de l'air, annonçant qu'on obtiendrait ainsi des efflorescences de carbonate de sodium. Ce procédé fut essayé dans une usine du Croisic ; il fut, paraît-il, étouffé par le fisc. Malgré les doléances

des auteurs, il était basé sur une erreur; d'après les expériences récentes de Piarron Demondésir, on obtient bien ainsi le *trona* d'Égypte, mais à condition de faire intervenir l'anhydride carbonique produit par la combustion lente de matières organiques, mais la réaction directe annoncée ne se produit pas.

Malgré ces insuccès, de nombreux chercheurs poursuivaient la question, et toutes, ou presque toutes les méthodes proposées prenaient, comme point de départ, la transformation du sel marin en sulfate de sodium. Tantôt on préconisait la production du sulfure de sodium, qui a été maintes fois réétudiée, mais a amené à des échecs pratiques, à cause de l'infusibilité du produit obtenu et de son action nuisible sur les matériaux employés, tantôt on formait ce corps et on le mélangeait avec le carbonate de calcium, on touchait alors à la vérité, tantôt on faisait intervenir la vapeur d'eau.

De la Métherie proposa en 1789 de calciner le sulfate de sodium avec du charbon, pour obtenir du sulfure de sodium; il revenait donc toujours à la voie préconisée, mais reconnaissait les difficultés pratiques auxquelles on pouvait se heurter; il n'annonçait pas la solution pratique du problème et se bornait, dans le *Journal de Physique*, à souhaiter que de nouvelles recherches, basées sur le principe mis en lumière, permissent de parvenir à la solution.

On comprend d'ailleurs que le problème fut tentant pour les esprits voués aux recherches industrielles. D'après l'*History of the Soda Manufacture* (1863) de Gossage, le carbonate de sodium cristallisé se vendait en 1814 en Angleterre 122 francs les 100 kilogrammes.

Les espérances de de la Métherie se trouvèrent bientôt réalisées, et dans le sens qu'il avait indiqué sans pouvoir atteindre à la solution. On ne peut donc, par l'étude des antécédents, rien retirer du mérite de l'inventeur définitif

Nicolas Leblanc, d'autant que, depuis, on a fort peu modifié, sauf en ce qui concerne les appareils, la méthode indiquée par lui. Il est certain que l'immortel créateur de l'industrie de la soude articielle n'a fait que mettre au point la méthode entrevue par de la Métherie, et d'ailleurs il l'a reconnu en termes explicites. Avec une netteté qui n'appartient qu'aux esprits droits et grands, Leblanc a dit : « Une part du mérite de ma découverte revient à de la Métherie, car se sont les recherches de ce chimiste qui m'ont poussé à entrer dans la voie où mes travaux ont fini par être couronnés de succès. » C'est certainement un grand honneur pour le créateur d'une des plus importantes industries modernes d'avoir rendu justice à un de ses précurseurs.

Bien que la méthode de Nicolas Leblanc soit fort probablement condamnée à disparaître d'ici peu, le nom de ce grand inventeur mérite d'être impérissable, car innombrables sont les travaux que sa découverte a fait surgir et nous lui devons certainement les plus grands progrès réalisés par l'industrie chimique dans le courant du siècle dernier. Je me permettrai donc de donner un court aperçu de son histoire.

Nicolas Leblanc naquit, le 6 décembre 1742, à Ivry-le-Pré, dans le département actuel du Cher, d'une famille assez peu aisée. Il vint étudier, en 1759, à Paris, la pharmacie, la chirurgie et la médecine, et s'adonna bientôt à l'étude de la chimie, sous la direction de Darcet, au collège de France, puis devint l'élève de Lavoisier, de Vauquelin, de Fourcroy, d'Haüy, tout en remplissant ses fonctions d'officier de santé, ou plutôt de *maître en chirurgie*. Il devint, en 1780, médecin particulier du duc d'Orléans, ce qui le rendit collègue de Berthollet. Il s'était fait, entre temps, un nom par ses études sur la cristallisation dans les liquides contenant plusieurs sels en dissolution, où il laissait entrevoir les

belles lois de l'isomorphisme. Sur ces entrefaites, il se décida à étudier la question posée par l'Académie des sciences au sujet de la fabrication de la soude artificielle, et arriva, probablement, vers 1787, à rendre pratique, les vues de de la Métherie.

Avant de s'aventurer à une expérience en grand, il obtint l'agrément de son ancien maître Darcet, qui consentit à faire suivre des essais semi-industriels par son préparateur Dizé. Fort des résultats, et de l'approbation de Darcet, il décida, en 1789, son noble client à rendre sa découverte industrielle.

Une association s'en suivit, dans laquelle entraient le duc d'Orléans, son collecteur de tailles, Shée et Dizé : le duc d'Orléans fournissait un capital de 200 000 livres. Le 27 mars 1790, Leblanc déposa, chez le notaire Brichard, une description détaillée de son procédé, à l'appui du contrat d'association intervenu à Londres devant le notaire James Lutherland. Le duc d'Orléans devait toucher 10 pour 100 d'intérêt de son prêt sur les premiers bénéfices, plus une part des 9/20 sur les bénéfices restants, Leblanc et Dizé 9/20 et Shée 2/20 ; toutefois on garantissait à Leblanc une part nette de 4 000 livres et à Dizé une part de 2 000 livres.

Dans cet acte d'association, le procédé décrit par Leblanc consistait à chauffer, dans un creuset couvert, 100 parties de sulfate de sodium, 50 parties de craie et 25 de charbon. Le 25 septembre 1791, sur le rapport de Darcet, Desmarets et de Servières, Leblanc obtenait un brevet d'invention de 15 années ; dans la description de ce brevet, les creusets sont remplacés par un four à réverbère, et la proportion de sulfate est abaissée de moitié.

Il s'agit encore de petits fours à réverbère : la sole n'a que 2 mètres de longueur, $1^m,55$ de largeur, et la voûte est très plate pour assurer un chauffage énergique.

Somme toute, on trouve, dans la description annexée à cette demande de brevet, les conditions même qui ont été réalisées dans les plus grandes installations, avec une différence d'échelle pour les appareils.

Il semble d'ailleurs que l'usine montée sous le nom de « *la Franciade* » aux environs de Saint-Denis, ait donné de bons résultats économiques. On y produisait par jour 250 à 300 kilogrammes de soude brute, en même temps qu'on y exploitait un procédé absolument indépendant dû à Dizé et fondé sur la décomposition du nitrate de plomb par l'acide sulfurique. Par suite de la guerre contre l'Espagne, le prix des « soudes barilles » était monté à 110 francs et laissait un grand bénéfice à la nouvelle méthode. Mais cette prospérité fut de courte durée. Le duc d'Orléans, devenu le « *citoyen Égalité* » fut appréhendé en avril 1793 par ordre du Comité de Salut public et exécuté le 6 novembre : ses biens, y compris la fabrique de Franciade furent confisqués et vendus, et en février 1794 un décret annulait le brevet de Leblanc.

A l'instigation de Carny, qui s'occupait de la fabrique de soude du Croisic, le Comité de Salut public décréta que tout individu produisant de la soude devait, dans l'intérêt de l'État, faire connaître, dans un délai de 20 jours, ses méthodes et procédés à une commission spéciale, constituée par Lelièvre, Pelletier, Giroud et Darcet, et renoncer à tous ses avantages particuliers pour permettre de lutter contre la concurrence étrangère.

Leblanc et Dizé furent donc, sous risque de mort, obligés de s'incliner, tout en signant leur ruine. Il en fut de même de Carny, qui savait n'y pas perdre grand chose, et des successeurs de la Métherie.

La commission déclara que le procédé Athénas (celui de la Métherie) était le meilleur, surtout en ce qu'il permettait l'emploi des pyrites indigènes, et, par suite, ne

comprit rien aux avantages de la méthode de Leblanc. Il faut reconnaître, pour sa défense, que celle-ci ne faisait que naître et pouvait encore prêter à discussion.

Le procédé de Leblanc était, *ipso facto*, tombé dans le domaine public, et le Comité de Salut public fit paraître sa description complète, avec les plans de l'usine de Franciade. L'usine fut fermée et confisquée au profit de la nation, sans aucune indemnité pour Leblanc.

Nous retrouverons plusieurs fois le nom de Leblanc, dans l'histoire industrielle. De 1792 à 1797, il est administrateur du département de la Seine et, dans cet emploi non rétribué, il intervient activement dans les intérêts de l'État. En 1794 il est membre de la commission des poudres et chargé d'une mission gratuite dans les départements du Tarn et de l'Aveyron. Il fut un des fondateurs de la Société de Santé qui remplaça l'ancienne Académie de médecine et donna nombre d'études technologiques sur le nickel, l'oxyde rouge de mercure, les sels ammoniacaux, le salpêtre, etc. Mais il était plongé dans la pauvreté et pouvait constater qu'en maint endroit, et à Saint-Denis même, se créaient des usines florissantes vivant par les méthodes dont la divulgation avait amené sa ruine.

Toutefois ses réclamations restèrent 7 ans sans résultat. Enfin en 1801, on rendit à Leblanc et Dizé leur ancienne usine ruinée, avec promesse d'une indemnité future. En 1805, sur la proposition de Vauquelin et Deyeur, on attribua enfin à Leblanc une somme de 52 473 francs, qui d'ailleurs ne fut jamais versée ni à lui ni à ses ayants droit. Il ne retira réellement de sa découverte qu'une somme de 3 000 francs qu'il reçut, en 1799, du ministre Duchateau comme récompense nationale : et encore ne toucha-t-il que 600 francs. Ce déni de justice lui ravit tout espoir de jamais échapper à la pauvreté, et il mit fin à ses jours, par un coup de pistolet dans sa fabrique

en ruines, le 16 janvier 1806, et l'on ignore où se cache la tombe de ce grand inventeur. Sa famille fut réduite au travail manuel, et ne reçut que de Napoléon III un léger secours. La France ne rendit hommage à ce grand bienfaiteur que par une statue élevée en 1886 dans la cour d'honneur du Conservatoire des Arts et Métiers.

Les Anglais ont prétendu que le précurseur de Leblanc était un de leurs compatriotes. D'après Muspratt (*Chemistry*, n° 2), la gloire de la découverte reviendrait au Dr Bryan Higgins. Le moindre examen montre qu'il n'en est rien. D'après cet auteur, le sulfate de sodium, fabriqué par la méthode de Glauber, doit être calciné dans un four à flammes et fondu avec des matières carbonées, dans un rapport convenable, pour être transformé en *foie de soufre*. On y ajoute ensuite une certaine quantité de plomb métallique qui fixe tout le soufre et laisse surnager de l'*alcali minéral désulfuré*. L'auteur dit bien, qu'au lieu de plomb, on peut employer d'autres métaux comme le fer et l'étain. Dans une autre méthode une solution de foie de soufre est saturée de *crème de tartre* et traitée par de la craie en poudre. La solution est filtrée, évaporée et calcinée. Il y a, on le voit, malgré l'argumentation de Muspratt, loin de là au procédé de Leblanc. Nous verrons d'ailleurs plus loin que non seulement l'emploi des matières premières, mais leur rôle dans les réactions sont absolument différents. Si le procédé Higgins était opposable à une méthode française, ce serait à celle de Dizé.

Le procédé de Leblanc ne périt pas avec lui. Déjà de son vivant, Payen avait établi une usine à Paris, Carny à Dieuze, et les glaceries de Saint Gobain à leur centre ; toutes fondées sur la méthode Leblanc. Le nouveau procédé se répandit bientôt en province, dans le Nord, à Chauny, à Rouen, à Thann, à Alais, à Marseille.

Ce procédé fut introduit en 1814 en Angleterre par W. Losh qui l'avait étudié à Paris. Mais l'opération ne

se faisait d'abord que sur une très faible échelle. D'après Mactear, l'usine Tennant de Glascow adopta la méthode de Leblanc en 1818, pour la fabrication du carbonate de potassium et du carbonate de sodium.

Pendant longtemps, les savonniers anglais n'employèrent que la soude brute, qui titrait 22 à 24 pour cent Na^2O. Mais on reconnut que ce produit perdait une partie de son alcalinité au contact de l'air, par suite de l'oxydation du sulfure de calcium et de sa transformation en sulfate qui réagit sur la soude et l'on se décida à procéder au lessivage comme en France.

Bientôt l'industrie anglaise de la soude prit un grand essor. Elle se concentra dans le Sud du Lancashire et sur les bords de la Tyne. En dehors de ces deux districts, il se créa quelques usines en Écosse, dont une, celle de Tennant, à Saint-Rollox, près de Glascow, prit un développement énorme. On en fonda aussi dans le Staffordshire et quelques comtés voisins.

En Allemagne, la première usine travaillant par la méthode de Leblanc fut établie à Schönebeck. En Autriche, la première fabrique de soude ne date que de 1851. La grande usine d'Aussig fut fondée en 1856.

Beaucoup d'inventeurs ont cherché un procédé plus simple de fabrication de la soude, reprochant à la méthode Leblanc d'être indirecte et de recourir à un corps intermédiaire, le soufre, qui jadis était perdu. Nous avons vu, dans le premier tome, comment on arrive maintenant à régénérer le soufre.

De plus, la dépense de combustible est très grande : la fabrication du carbonate de sodium consomme en houille trois fois, celle de la soude caustique quatre fois le poids du corps obtenu.

Cependant pendant près de trois quarts de siècle, cette méthode est restée sans rivale.

La méthode dite à l'ammoniaque a seule pu lui faire

concurrence et la détrôner sur le continent; mais, en Angleterre, où le combustible est à bon marché, l'ancienne méthode résiste encore, surtout au point de vue de la fabrication de la soude caustique.

La lutte se prolongera, du reste, entre ces deux méthodes, tant que le fabricant de soude à l'ammoniaque ne saura pas extraire économiquement de ses résidus l'acide chlorhydrique et le chlore.

Une nouvelle évolution tend à se produire grâce à l'électrolyse. La méthode électrique fournit, en effet, le chlore et la soude. Mais elle sera vraisemblablement limitée dans son essor parce qu'elle doit ne fabriquer de soude qu'autant qu'elle peut trouver le placement des chlorures décolorants équivalents en quantité à l'alcali obtenu: Il restera longtemps à l'avantage de la méthode de Leblanc de fournir les quantités d'acide chlorhydrique nécessaires à l'industrie.

Propriétés des carbonates de sodium. — Le carbonate *neutre* de sodium anhydre a pour formule Na^2CO^3 et pour composition :

Na^2O	62,1	58,53
CO^2.	44	41,47
	106,1	100,00

C'est un sel blanc, opaque, ayant environ 2,5 pour densité à 0 et 2,04 à la température de fusion.
On n'est pas d'accord sur cette température. Le Chatallier l'estime à 810°, tandis que Victor Meyer et Riddle indiquent 1 098°. Il est très légèrement décomposé à cette haute température, surtout dans un courant de vapeur d'eau.

La chaleur de formation de ce sel, depuis les éléments Na^2, C diamant et O^3 est + 270 calories. D'autre part, la chaleur de saturation de 2NaOH par CO^2 est + 20,2 calories. La chaleur de dissolution dans 400 molécules d'eau est + 5,5 calories.

Projetée dans l'eau, la poudre de carbonate de sodium anhydre s'échauffe et s'agglomère. La dissolution peut fournir différents hydrates, dont les principaux sont :

Le carbonate de sodium *monohydraté* Na^2CO^3,H^2O, contenant 14,51 pour cent d'eau, se précipite d'une solution à l'ébullition : on l'obtient également en refroidissant une solution saturée à une température supérieure à 30°, ou par fusion du carbonate à 10 molécules dans son eau de cristallisation. Il se forme encore quand on laisse effleurir ce sel à une température supérieure à 37°,5.

Ce sel chauffé perd son eau de cristallisation un peu au-dessous de 100° et devient pulvérulent.

Exposé à l'air il fixe de l'eau et de l'acide carbonique. Sa solubilité diminue aux environs de 104°.

Le carbonate de sodium *dihydraté* $Na^2CO^3,2H^2O$ serait, d'après Thomsen, le sel qui se forme quand on fait fondre le carbonate à 10 molécules d'eau dans son eau de cristallisation : il se transformerait dans le sel précédent par le séjour dans l'air sec.

Le carbonate de sodium à 5 *molécules d'eau* $Na^2CO^3,5H^2O$, contenant 45,89 pour cent d'eau, se forme quand on laisse effleurir le sel à 10 molécules, à la température de 12°,5.

Le carbonate de sodium à 10 *molécules d'eau* $Na^2CO^3,10H^2O$ constitue les cristaux de carbonate commercial. Il contient 62,92 pour cent d'eau. Il est, à l'état de cristaux transparents, du système monoclinique. Il fond à 34° dans son eau de cristallisation. Il s'effleurit rapidement à l'air dès que la température s'élève à 12°, pour peu que l'air soit éloigné de la saturation. Ainsi que nous venons de le voir, il donne, en s'effleurissant à l'air à 12°,5, l'hydrate à 5 molécules d'eau ; à 38° le sel monohydraté.

Le sel à dix molécules d'eau se dissout dans l'eau avec absorption de chaleur.

Pour de plus grandes teneurs, cet auteur a déterminé la solubilité à la température de 30°.

POIDS SPÉCIFIQUE à 30°	DEGRÉ BAUMÉ	DEGRÉ DENSIMÉTRIQUE	100 DE SOLUTION CONTIENNENT		1 MÈTRE CUBE CONTIENT	
			Na^2CO^3	$Na^2CO^3 + 10H^2O$	Na^2CO^3	$Na^2CO^3 + 10H^2O$
					kgr	kgr
1,308	34	30,8	27,97	75,48	365,9	987,4
1,297	33	29,7	27,06	73,02	351,0	947,1
1,285	32	28,5	26,04	70,28	334,6	902,8
1,274	31	27,4	25,11	67,76	319,9	863,2
1,263	30	26,3	24,18	65,24	305,4	824,1
1,252	29	25,2	23,25	62,73	291,1	785,4
1,241	28	24,1	22,29	60,15	276,6	746,3
1,231	27	23,1	21,42	57,80	263,7	711,5
1,220	26	22	20,47	55,29	249,7	673,8
1,210	25	21	19,61	52,91	237,3	640,3
1,200	24	20	18,76	50,62	225,1	607,4
1,190	23	19	17,90	48,31	214,0	577,5
1,180	22	18	17,04	45,97	201,1	542,6
1,171	21	17,1	16,27	43,89	190,5	514,0
1,162	20	16,2	15,49	41,79	180,0	485,7
1,152	19	15,2	14,64	39,51	168,7	455,2
1,142	18	14,2	13,79	37,21	157,5	425,0

Ces deux tables se rapportent naturellement à des dissolutions de carbonate pur. Comme on doit s'y attendre, la présence d'autres sels modifie la solubilité du carbonate de sodium, ainsi que le montre la table suivante établie par Reich pour la température de 15°,6.

NaCl POUR 100	Na^2CO^3 POUR 100	NaCl POUR 100	Na^2CO^3 POUR 100	NaCl POUR 100	Na^2CO^3 POUR 100
1	16,408	9	11,461	17	9,686
2	15,717	10	11,097	18	9,655
3	15,060	11	10,773	19	9,667
4	14,438	12	10,488	20	9,725
5	13,851	13	10,244	21	9,825
6	13,299	14	10,041	22	9,977
7	12,783	15	9,880		
8	11,864	16	9,772		

Le bicarbonate de sodium $NaHCO^3$ a pour composition :

$1/2\ Na^2O$	31,05	36,93
$1/2\ H^2O$	9 »	10,70
CO^2	44 »	52,36
	84,05	99,99

On prépare toujours ce corps par l'action de l'anhydride carbonique sur le carbonate de sodium ordinaire. Il se présente généralement sous forme de croûtes cristallines.

Le bicarbonate de sodium pur a une saveur faiblement alcaline ; il est neutre au curcuma et à la phtaléine du phénol, il bleuit le papier de tournesol.

A l'état cristallisé, il est inaltérable à l'air sec. Ses cristaux deviennent opaques dans l'air humide et acquièrent une réaction alcaline en se transformant lentement en sesqui-carbonate : $Na^2CO^3,2NaHCO^3$.

Arrosé d'une petite quantité d'eau, il se transforme lentement, même au-dessous de 0° en carbonate neutre, et d'autant plus vite que la température est plus élevée.

Une solution dans 14 parties d'eau reste inaltérée à l'air, mais dans le vide elle dégage de l'anhydride carbonique, et perd finalement un quart de son acide carbonique, exactement 13,94 pour cent.

Par une ébullition prolongée sous la pression ordinaire, elle perd 20,46 pour cent de son acide carbonique.

Chauffée longtemps à la température de 70°, elle donne finalement un carbonate intermédiaire, $Na^2CO^3,NaHCO^3,2H^2O$ appelé communément *carbonate quatre-tiers* qui existe dans la nature.

Chauffé au rouge, le bicarbonate se transforme en carbonate neutre.

Dibbits en prenant des précautions pour éviter une

perte d'acide carbonique a dressé la table suivante des solubilités du bicarbonate de sodium.

100 parties d'eau dissolvent à :

TEMPÉRATURE	$NaHCO^3$	TEMPÉRATURE	$NaHCO^3$	TEMPÉRATURE	$NaHCO^3$
degrés		degrés		degrés	
0	6,90	21	9,75	41	12,90
1	7,00	22	9,90	42	13,05
2	7,10	23	10,05	43	13,20
3	7,20	24	10,20	44	13,40
4	7,35	25	10,35	45	13,55
5	7,45	26	10,50	46	13,75
6	7,60	27	10,65	47	13,90
7	7,70	28	10,80	48	14,10
8	7,85	29	10,95	49	14,30
9	8,00	30	11,10	50	14,45
10	8,15	31	11,25	51	14,65
11	8,25	32	11,40	52	14,85
12	8,40	33	11,55	53	15,00
13	8,55	34	11,70	54	15,20
14	8,70	35	11,90	55	15,40
15	8,85	36	12,05	56	15,60
16	9,00	37	12,20	57	15,80
17	9,15	38	12,35	58	16,00
18	9,30	39	12,50	59	16,20
19	9,45	40	12,70	60	16,40
20	9,60				

Ainsi lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride carbonique dans une solution saturée de carbonate neutre on obtient un précipité de bicarbonate.

La solubilité du bicarbonate de sodium est fortement diminuée par la présence du chlorure de sodium ; ce point ayant une grande importance au sujet de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, nous relaterons les expériences suivantes de Reich, faites à la température de 15°.

TENEUR		$NaHCO_3$		TAUX POUR 100 de Na^2CO^3 précipité sous forme de $NaHCO^3$
EN NaCl de la solution initiale	EN Na^2CO^3 de la solution initiale	EN SOLUTION après traitement par CO^2	PRÉCIPITÉ	
10,642	10,884	2,998	14,252	82,62
15,804	9,782	1,869	13,634	87,95
15,932	9,768	1,847	13,635	88,07
21,618	9,915	1,061 *	14,653	93,85
23,71	10,34	0,886	15,504	94,6

Gisements de soude naturelle. — Bien avant que les recherches instituées à la fin du siècle dernier aient montré le moyen de fabriquer artificiellement le carbonate de sodium, l'industrie humaine avait appris à retirer ce sel plus ou moins pur de productions naturelles.

On désigne encore sous le nom de *soude naturelle* des mélanges à réaction alcaline, qui se trouvent tout formés dans la nature et dont l'élément utilisable est *un* carbonate de sodium.

Ces composés constituent en certains lieux des efflorescences. C'est d'abord en certaines localités de l'Égypte qu'ils paraissent avoir été reconnus. Ils étaient désignés par les Grecs sous le nom de νιτρον, d'où est venu la désignation latine de *nitrum*. Vers le xve siècle on crut devoir désigner par deux noms différents des efflorescences de nature bien distinctes. On conserva le nom de *nitrum* aux efflorences salpêtrées et on donna celui de *natrum*, d'où *natron*, aux efflorescence alcalines dont nous nous occupons actuellement.

Origine des soudes naturelles. — Il se trouve çà et là des roches éruptives ou schisteuses riches en silicates de sodium qui, sous l'action des agents atmosphériques, s'effritent peu à peu et se décomposent en silice gélatineuse, silicates terreux et carbonates alcalins : il peut arriver que

les eaux météoriques n'entrainent pas la totalité des carbonates alcalins à mesure qu'ils se forment et qu'à la saison sèche ceux-ci viennent effleurir à la surface de la roche. C'est ainsi que Kayser a retiré d'un schiste effleuri, à Clausthal, une croûte saline contenant 92 pour 100 de carbonate de sodium, mélangé de carbonate de magnésium, de carbonate de calcium, de sesquioxyde de fer et d'un peu d'eau de cristallisation et d'imbibition.

Mais, dans le plus grand nombre de cas, l'origine paraît être différente. Piarron de Mondésir a montré (C. R., 1887, 1505) que l'on obtient le carbonate *quatre-tiers* par la réaction du chlorure de sodium sur un sol calcaire contenant des matières organiques, c'est-à-dire dans un milieu dégageant d'une façon continue de l'acide carbonique. Il semble bien que cette influence soit nécessaire et que la simple réaction du carbonate de calcium sur le chlorure de sodium invoquée par Berthollet et Boussingault soit insuffisante. Les sels sodiques alcalins naturels ne sont d'ailleurs jamais du carbonate neutre plus ou moins effleuri.

La théorie présentée par de Mondésir paraît expliquer très nettement la formation des carbonates sodiques dans les terrains où la décomposition de schistes ne peut être invoquée : ces carbonates peuvent d'ailleurs, après efflorescence, fixer une nouvelle quantité d'anhydride carbonique, ce qui expliquerait les différences constatées entre les diverses analyses d'Urao ($Na^2CO^3,NaH,CO^3,2H^2O$) et de Trona ($Na^2CO^3,2NaHCO^3$).

On comprend que du carbonate de sodium, ayant cette origine, peut, mélangé avec d'autres sels, se rencontrer dans beaucoup d'eaux de drainage ou d'eaux naturelles. C'est ainsi que les eaux thermales de Carslbad apportent à la surface une quantité annuelle de 7 000 tonnes environ de Na^2CO^3 et de 10 285 de Na^2SO^4 ; le carbonate de sodium naturel existe dans nombre de lacs de Hongrie,

d'Égypte, dans l'Afrique centrale, dans les steppes de la Caspienne, en Perse, en Arménie, dans les deux Amériques, etc.

Les eaux alcalines drainées naturellement, pendant la saison pluvieuse, dans les parties déclives du sol, y forment des étangs ou des lacs plus ou moins permanents, dont le niveau s'abaisse pendant la saison sèche, et qui laissent déposer des croûtes plus ou moins cristallines, le plus souvent colorées en brun. Parfois aussi le sel alcalin s'accumule dans les couches du sous-sol, d'où l'évaporation estivale le rappelle par capillarité ; il se forme dans ce cas des efflorescences alcalines.

Soude d'Égypte. — On doit connaître, presque de toute antiquité, la soude d'Égypte. Dans la partie occidentale de la Basse-Égypte, se trouve, à cinq milles environ du Nil, dans le voisinage d'Hermopolis et de Memphis, une vallée sablonneuse, le Wady Atrum, orientée du Nord-Ouest au Sud-Est, située à un niveau inférieur au niveau actuel du fond de la vallée du Nil. On y rencontre neuf lacs peu profonds et de dimensions variables, dont le plus grand, *Nehelé*, a une longueur de 5 milles, sur une largeur de 1 mille et demi et une profondeur d'environ 6 mètres.

Ces lacs ou étangs sont, d'une part, alimentés par les crues du Nil qui filtrent dans le sable au-dessus d'une couche d'argile noirâtre, d'environ 6 mètres de puissance, contenant du gypse et du carbonate de calcium, d'autre part, par un grand nombre de petites sources salées qui prennent naissance dans le flanc oriental de la vallée, ne marquant que 1° à 1°,5 B, tandis que les eaux des lacs même atteignent, sous l'influence de la chaleur solaire, 28° à 30° B.

Les eaux des sources, d'après Hooker et Sickenberger ne contiennent pas de carbonate de sodium, mais du sulfate et du chlorure : une riche végétation d'algues y pul-

lule : la décomposition de ces algues qui meurent au contact des eaux concentrées des lacs, détermine une coloration noire du sol, et elle est assez active pour qu'à un mètre de leur embouchure il y ait une odeur très nette d'hydrogène sulfuré : il doit donc aussi y avoir là une production considérable d'anhydride carbonique : toutes les conditions requises d'après de Mondésir se trouvent donc réunies. A certaines saisons même, le sol, coloré en noir par la réduction des sulfates, ou en rouge brun par certains *micrococcus*, dégage, au voisinage de l'eau, des bulles de gaz carbonique, dont l'origine paraît liée à l'existence de ces organismes.

Quand l'eau du Nil vient à filtrer lentement à travers les sables, et elle met près de trois mois pour arriver dans la dépression, elle entraîne daus les lacs le carbonate de sodium formé, l'excès de chlorure de sodium existant et nécessaire à la réaction, et du sulfate de sodium provenant de la réaction du carbonate sur le gypse. Quant au sulfure formé, il doit régénérer dans les lacs du carbonate de calcium et du soufre, ainsi que nous l'avons vu dans les premiers chapitres du tome I.

Quelques savants (Payen *Ann. Ch.*, 2, 65, 156) attribuent la coloration rouge des eaux alcalines de ces lacs à l'existence de petits crustacés, *Artemia salina*, qui, dans les eaux à 20° B sont colorés en gris verdâtre, et qui, périssant brusquement dans les eaux à 25° B, forment à la surface une écume rougeâtre.

D'après le naturaliste américain Chatard, l'*Artemia* serait également très répandu dans les lacs alcalins des États Ouest de l'Amérique.

Pendant l'été, les plus petits lacs se dessèchent complètement, les plus grands ne font que de diminuer de volume et abandonnent sur leurs rives une croûte saline, mélangée de limon, appelée *sottanée*. Dans quelques-uns, la concentration va plus loin, et le fond se garnit de dé-

pôts cristallins, dont la partie supérieure, épaisse de 4^m,50 à 5 mètres consiste principalement en chlorure de sodium, tandis que la partie inférieure est riche en carbonate de sodium. Cette formation qui se reproduit depuis des siècles, donnerait, dans certains lacs, assure-t-on, une couche alcaline atteignant jusqu'à 5 mètres, d'aucuns disent 8 et 10 mètres.

Les croûtes qui se forment sur les bords sont enlevées, chaque année, par les habitants de la région, au moyen de pics et de pioches, et étendus sur la rive jusqu'à dessication. Le sel est ensuite transporté, à dos de chameau jusqu'au Nil, où il est chargé en bateaux et expédié dans tout le Levant.

Cette matière brute, dont le commerce est d'ailleurs peu important, est connue dans le Levant et en Grèce sous le nom de *latroni*. Sa principale utilisation consiste dans la confection de savons. On l'emploie aussi à corriger les eaux trop calcaires, ou magnésiennes.

D'après Remy, ce sel aurait pour composition :

Carbonate neutre de sodium.	18,43
Sesquicarbonate.	47,29
Sulfate de sodium.	2,15
Chlorure de sodium.	8,16
Sulfate de calcium.	0,20
Carbonate de magnésium.	traces
Acide borique.	traces
Matières organiques.	traces
Résidu insoluble.	4,11
Eau.	19,67

Cette composition serait intermédiaire entre celle du carbonate 4/3 $Na^2CO^3,NaHCO^3$ et celle du sesquicarbonate ou *trona* $Na^2CO^3,2NaHCO^3$.

On trouve dans les oasis du Fezzan, dans la région du Sahara, des lacs alcalins dont le plus grand a 800 mètres

de long sur 180 mètres de large. On assure qu'il s'y trouve des îles de trona pur.

Le sel du Fezzan aurait la composition suivante d'après Joffre :

Soude	39,41
Anhydride carbonique	39,58
Chlorure de sodium	0,46
Sulfate de sodium	0,44
Carbonate de calcium	0,05
Sesquioxyde de fer	0,01
Eau et perte	19,52

Soude des lacs d'Arménie. — Il existe des lacs analogues en Arménie, en Perse, dans l'Indoustan, le Thibet, la Tartarie et la Chine.

En Arménie, dans la plaine arrosée par l'Araxe, au milieu de la région volcanique du massif de l'Ararat, on rencontre plusieurs de ces lacs, alimentés par des eaux provenant de terrains salifères, ou d'argiles reposant sur d'anciennes laves de l'Ararat et qui paraissent d'origine volcanique.

Dans un de ces lacs, voisin du village de Tasch-Burum et remarquable par une odeur qui rappelle celle des savonneries, il se dépose des croûtes irrégulières, parsemées de cristaux cubiques, croûtes qui atteignent plusieurs centimètres d'épaisseur.

Un autre lac qui se trouve au Sud-Ouest du petit Ararat présente des eaux fortement colorées en rouge, comme certains lacs d'Égypte : son fond est entièrement tapissé d'un dépôt salin, et, à la saison sèche, on voit flotter des croûtes cristallines. Le dépôt salin est formé de couches à cristallisation rayonnante, à éclat nacré, d'une coloration rougeâtre. Les croûtes flottantes, sont d'une teinte rose et d'une cassure lamelleuse.

Abich, à qui l'on doit ces renseignements, donne les analyses suivantes :

	EAU DU LAC de TASCH-BURUM	CROUTES DE CE LAC	LAC AUX EAUX ROUGES	CROUTES DU FOND	BLOCS SUPERFICIELS	MARES AUX EAUX JAUNES SOUS CROÛTES
Na^2CO^3	0,69	22,91	3,70	16,09	18,42	23,91
Na^2SO^4	0,99	16,05	5,57	80,56	77,54	5,39
NaCl	4.97	51,49	21,36	1,62	1,92	5,38
Mn^2O^3, MgO	»	traces	»	traces	traces	»
Eau	93,36	9,88	69,37	0,55	1,18	65,29
	100,01	100,33	100,00	98,82	98,86	99.97

Soude de l'Inde. — Dans le limon du lac Loonar (contrée du Nizzam) il se forme, pendant l'été, par dessication, un sel solide, blanchâtre, employé par les indigènes à la lessive et à la fabrication du savon, et dans lequel Bradly a trouvé 67 pour 100 de carbonate de sodium, 2 pour 100 de chlorure de sodium et 31 pour 100 d'eau.

En analysant des produits d'origine analogue, Wallau a trouvé les résultats suivants :

	DULLA KHAR	NUMMUK DULLA	PAPREE	BHOOSKEE
Na^2CO^3	65,26	7.24	35,61	24.64
CO^2 en excès	7,35	0,54	3,75	2,25
K^2CO^3	0,27	»	0,13	»
NaCl	0,60	86,66	39,21	20,17
[illegible]	0,67	traces	traces	traces
[illegible]	traces	traces	traces	traces
[illegible]	0,50	0,60	0,50	0,30
[illegible]	1,80	1,13	3,95	15,71
[illegible]				14,45
[illegible]	0,35	0,23	0,80	2,35
[illegible]	23,10	3,60	16,05	20,13

Soudes provenant des efflorescences du sol. — Les sels alcalins qui proviennent des efflorescences du sol, paraissent, comme les sels des lacs de l'Inde, différer du carbonate neutre de sodium. Ils correspondent tantôt au sel quatre-tiers $Na^2CO^3,NaHCO^3,2H^2O$, tantôt au sesquicarbonate $Na^2CO^3,2NaHCO^3$ ou à une forme globale $Na^4H^2C^3O^9$ et probablement, d'après Chatard, à un mélange des deux corps.

La soude d'Égypte, connue dans le commerce sous le nom de *trona*, et celle du Mexique et du Vénézuéla, désignée sous le nom d'*urao* sont des carbonates de ce genre ; peut-être a-t-on eu tort de donner leur nom aux deux corps définis indiqués ci-dessus.

Boussingault a étudié en particulier un petit lac de la vallée la Lagunilla à 48 milles de Merida, dans la province de Maracaïbo, qui, à la saison des pluies, a une longueur de 210 mètres sur une largeur de 106 et une profondeur de 3 mètres et ne s'assèche jamais. L'eau est d'un jaune verdâtre, d'un toucher savonneux, d'une saveur alcaline. En été, le fond du lac se recouvre d'une croûte cristalline, constituée à la partie supérieure par de la *Gay-Lussite* ($CaCO^3,Na^2CO^3,5H^2O$), combinaison sodique insoluble, et à la partie inférieure par de l'urao, auquel Boussingault attribue la composition $41,2CO^2,39,0Na^2O,16,8A^2O$, ce qui correspond sensiblement à un sesquicarbonate de sodium.

Sur la côte orientale de la Mer Rouge, aux environs d'Aden, se trouve une bande de terre de 10 milles environ, en relation avec des couches de calcaire, laissant s'infiltrer l'eau de mer. On trouve dans le sol des agglomérations blanchâtres, amorphes, grasses au toucher, à grain cristallin, ayant une odeur savonneuse.

Cette matière alcaline est utilisée par les Arabes pour le blanchiment : ils l'emploient aussi pour renforcer le tabac à priser, etc., et la désignent sous les noms de *duck-*

lacs de soude et des terrains sodés, mais le manque de moyens de transport avait jusque-là opposé un obstacle insurmontable à leur exploitation. Il n'en est plus ainsi, grâce aux chemins de fer qui sillonnent le voisinage.

Dans le territoire du Wyoming, on trouve plusieurs gisements le long de l'*Union Pacific Railway*. A 13 milles au Sud de Laramie, près d'un embranchement, se trouve un *complex* de 800 hectares, contenant 5 lacs communiquant entre eux, les *Union Pacific Lakes,* dont 4 sont pleins de sels de soude solide et le cinquième est formé d'une solution saturée. Le sol environnant est imprégné de sulfate de sodium. Au reste, le sel de certains de ces lacs est aussi du sulfate, comme le montrent les analyses suivantes :

Na^2SO^4	44,55	41,41	39,78
H^2O	54,98	54,79	59,66
Insoluble	0,47	3,80	0,56

La compagnie du chemin de fer a installé sur place une petite usine qui transforme par la méthode Leblanc ce sulfate en soude caustique. On trouve à proximité la houille et le calcaire nécessaires.

On retrouve les mêmes conditions dsns les trois lacs de Donney, à 18 milles anglais au S.-O. de Laramie, couvrant 200 hectares ; un puits artésien, percé dans le voisinage, donne une eau contenant 2,86 pour 100 $Na^2 SO^4$ et 1,10 pour 100 NaCl tandis que les lacs ne contiennent pas trace de ce dernier sel.

Dans la vallée de *Sweet-water,* comté de Carbon, à 50 milles au Nord de Rawlins, se trouvent les lacs *Dupont* complètement remplis de sel sur une profondeur de $1^m,80$ à $4^m,20$. A *Omaha clains* la teneur en Na^2Co^3 varie de 24,6 à 41,5 pour 100. On y trouve aussi beaucoup de sulfate et de chlorure surtout vers le fond. Voici quelques analyses extraites du mémoire original :

	SEL RECUEILLI à la surface	SEL DESSÉCHÉ		
		OMAHA	NEW-YORK	WELMINGTON
Na^2SO^4..	25,75	59,29	72,40	39,04
NaCl.	2,13	0,65	2,52	1,83
Na^2CO^3.	30,62	27,60	5,10	59,00
$NaHCO^3$.	30,09	»	»	»
Eau..	9,01	»	»	»
Insoluble.	2,61	1,20	19,08	9,23

Il est absolument évident que les analyses où l'indication de l'eau manque sont trop incomplètes pour qu'on puisse en tenir compte au point de vue qui nous intéresse et qu'on ne peut en conclure la composition du carbonate sodique étudié.

Ce sel contient trop de sulfate de sodium pour qu'on puisse songer à retirer le carbonate par cristallisation fractionnée. Bien qu'il y ait à proximité du calcaire et de la houille on ne peut songer à appliquer la méthode de Leblanc à cause du coût des transports.

En continuant à voyager vers l'Ouest on rencontre beaucoup de gisements de sels alcalins : mais le plus intéressant de tous est le lac Owens, dans le comté d'Inyo, (Californie) qui a été étudié dès 1875 par une mission scientifique, puis en 1887 par Chatard et en 1892 par Lunge, et où une fabrication de carbonate de sodium est installée sur le rivage à Keeler, village à l'extrémité du railway de Carson et Colorado.

Ce lac a une superficie de 28 500 hectares, et au milieu une profondeur de 15^m,5. En lui attribuant une profondeur moyenne de 5 ou de 6 mètres, on arrive, d'après les calculs de Chatard et de Lunge, à trouver qu'il contient 40 ou 60 millions de tonnes de carbonate de sodium. Ce lac est orienté du Nord au Sud, entre la

Sierra Nevada à l'Ouest et la chaîne d'Inyo à l'Est. Il n'a pas d'exutoire et est profondément encaissé. Il reçoit de l'Ouest quelques petits affluents, mais son principal tributaire est, au Nord, la rivière Owens, cours d'eau qui a 18 mètres de largeur, 1m,70 de profondeur et un courant de 5 kilomètres à l'heure.

Lunge a trouvé pour la composition de l'eau de cette rivière près de son embouchure :

Poids spécifique à 15°.	1,0003	
Matières en suspension.	0gr,0738	par litre.
Carbonate de sodium.	0 342	—
Sulfate de sodium.	0 077	—
Chlorure de sodium (+ KCl) . . .	0 068	—
	0gr,487	par litre.

Si l'on admet que la section moyenne du lit et la vitesse du courant aient, comme moyenne annuelle, une valeur de moitié moindre que celle qui est indiquée ci-dessus, on trouve que le lac reçoit annuellement 200 000 tonnes de carbonate de sodium pur.

Voici deux analyses effectuées par Lunge en 1892 :

Eau de l'extrémité sud du lac.

Poids spécifique à 15°.	1,0631	
Matières insolubles.	0gr,1174	par litre.
Matières solubles après calcination . .	73 18	

	UN LITRE CONTIENT	Na^2O PAR LITRE	Na^2O
	gr.	gr.	pour 100
Na^2CO^3.	27,71	16,21	40,43
$NaHCO^3$.	4,47	1,65	4,14
Na^2SO^4.	10,80	4,79	11,94
NaCl.	31,15	16,51	41,17
Na sous d'autres formes	»	0,93	2,35
Alcali total.	»	40,09	100,00
Alcali utilisable.	»	17,86	44,54

Eau près du rivage nord.

Poids spécifique à 15°. 1,0637
Matières insolubles. . . . . . . 0gr,0180 par litre.
Matières solubles. . . . . 74 62 —

	UN LITRE CONTIENT	Na^2O PAR LITRE	Na^2O
	gr.	gr.	pour 100
Na^2CO^3.	27,91	16,32	40,38
$NaHCO^3$.	4,41	1,63	4,02
Na^2SO^4.	11,01	4,79	11,84
NaCl.	31,39	16,61	41,16
Na sous d'autres formes. . . .	»	1,05	2,60
Alcali total.	»	40,43	100,00
Alcali utilisable.	»	17,95	44,40

L'exploitation de cette énorme source d'alcali est encore très limitée : elle rappelle l'extraction du sel marin dans les salines du bord de la mer.

Il y avait, en 1892, deux séries de bassins établis sur le rivage Nord, couvrant une superficie de 16 hectares. Une pompe actionnée par un moulin à vent élève l'eau du lac dans la première série de bassins, d'où on la dirige dans la seconde série où s'achève la concentration et où se fait la cristallisation. On obtient un sel blanc, sableux qui est le sel brut. Pour le purifier, on rejette l'eau mère et on redissout la masse dans l'eau du lac, puis on fait de nouveau cristalliser. La solution obtenue contient évidemment beaucoup moins de sulfate et de chlorure que l'eau concentrée primitive et fournit des cristaux plus purs et plus gros. On continue la cristallisation jusqu'à la saison froide : il se forme ainsi une couche de 50 à 75 millimètres d'épaisseur.

Voici, d'après Chatard, la composition du sel récolté en 1886 :

	SEL BRUT	SEL RAFFINÉ
Insoluble	0,22	0,02
SiO^2.	0,10	0,00
NaCl.	2,58	0,32
Na^2SO^4.	1,39	1,25
Na^2CO^3.	45,28	45,86
$NaHCO^3$.	34,74	36,46
H^2O.	15,90	16,16
	100,21	100,07

Chauffé au-dessus de 150°, ce sel perd son eau, et se transforme en carbonate neutre ; Chatard a trouvé que le sel brut titre alors 94 pour 100 et le sel raffiné 97,77 pour cent de carbonate pur.

Chatard a trouvé que, dans la première cristallisation, il ne faut pas dépasser un poids spécifique de 1,280 : sinon la proportion de sulfate et de chlorure augmente rapidement dans les cristaux sans que la récolte de carbonate pur augmente sensiblement. Il estime qu'en aménageant convenablement le rivage, on pourrait facilement produire des milliers de tonnes par an, et influer considérablement sur le marché américain des produits chimiques.

Soude extraite des plantes. — Les végétaux empruntent au sol des quantités considérables d'alcalis, mais dans des proportions relatives très variables. En général, même chez les végétaux marins, c'est la potasse qui domine : l'inverse ne s'observe que pour des plantes qui affectionnent les rivages de la mer, les steppes salées ou le voisinage de sources salines.

Les cendres de ces végétaux doivent à peu près exclusivement leur alcalinité à la soude. Pendant longtemps

elles ont constitué la principale source du carbonate de sodium.

En Europe les plantes riches en soude appartiennent surtout à la famille des *Atriplex* : on distingue dans cette famille : l'*Atriplex portulacoïdes*, le *Chenopodium*, les *Salsola* (*Kali*, *soda*, *tragus*, *arenaria*, *clavifolia*, *vermiculata*, *brachiata*), les *Salicornia* (*arenaria*, *europæa*) et le *Kochia sedoïdes*. On peut aussi employer le *Statice limonium* (plumbaginées) et le *Triglochin maritimum* (joncées).

Dans les pays chauds, il convient d'ajouter les plantes de la famille des Ficoïdées, très riches en soude, *Redumeria*, *Tetragonia*, *Nitraria* et *Medembryanthemum cristallinum*.

Ces plantes contiennent une partie de leur soude sous forme d'oxalate ou de tartrate que la calcination transforme en carbonate.

La fabrication de la soude naturelle, par incinération des végétaux, a perdu beaucoup de son importance. Elle s'est cependant conservée sur les rivages d'Écosse et d'Irlande, et surtout sur les bords de la Méditerranée, en Sicile et en Sardaigne, où, d'après Landerer, on produisait encore vers 1862 plus de 5 000 tonnes par an, sur les côtes d'Espagne, au Maroc, à Ténériffe ; puis dans les steppes du Sud de la Russie et de l'Arménie.

Il convient de bien choisir les plantes à incinérer : c'est ainsi que, d'après Becker, 100 parties de cendres contiennent chez les plantes les plus riches :

Salsola clavifolia.	46,00	Na^2CO^3
— soda.	40,95	—
— kali.	34,00	—
— brachiata.	26,25	—
Halimocnemum caspicum	36,80	—
Kochia sedoïdes	30,85	—

Par contre, les cendres des plantes des steppes russes

(Schoberia acuminata) ne contiennent que 7,2 pour 100 de carbonate de sodium.

L'incinération de ces végétaux se fait dans des fosses de 1 à $1^m,50$ de côté dont le sol est garni de grandes pierres plates. On allume au fond un feu avec les parties les plus sèches et l'on entretient ce feu en y projetant successivement de nouveaux matériaux pendant plusieurs jours, de façon qu'il n'y ait jamais que peu de matière enflammée et que l'accès de l'air ne soit pas gêné. Les cendres ainsi produites s'échauffent progressivement jusqu'au rouge vif, et prennent une consistance pâteuse; quand l'opération est terminée on les brasse énergiquement, et on les abandonne au refroidissement, puis on brise le bloc en gros fragments.

Le produit obtenu présente un aspect très différent suivant les soins apportés à la calcination et suivant la nature des plantes mises en œuvre. Il est blanc, gris ou noir et toujours chargé d'une quantité plus ou moins considérable de particules charbonneuses. Aussi, pour la même provenance, sépare-t-on plusieurs catégories : ainsi on distingue en France trois qualités de soude d'Espagne sous le nom de *soude douce*, *soude mélangée*, *soude bourde*.

Les soudes d'Espagne sont les plus estimées : elles sont connues sous le nom de *barille*; aussi, aux débuts de la fabrication de la soude artificielle en Angleterre, donnait-on au nouveau produit le nom de « *british barilla* ». Elles sont préparées au moyen de la *barille* (*Salsola soda*, *vermiculata*, etc.). Elles sont aussi désignées dans le commerce sous le nom de soude d'Alicante, de Carthagène, de Malaga, etc., et contiennent de 25 à 30 pour 100 de carbonate de sodium.

Dans le Midi de la France, on produit la *soude de Narbonne* par la combustion du *salicor* (salicornia annua) qui titre 14 à 15 pour 100, et la *blanquette* ou *soude*

d'Aygues-Mortes provenant d'un grand nombre de plantes (Salicornia europœa, Atriplex portulacoïdes, tragus et kali, Statice limonium) qui ne titre que 6 à 10 pour 100. Au reste cette industrie disparaît à mesure que se développe la culture de la vigne dans les sables.

Les soudes du Nord de la France, d'Écosse et d'Irlande sont encore plus pauvres.

La soude de Ténériffe, qui provient des cendres du Mesambryanthemium cristallinum, titre environ 20 pour 100.

La soude des cendres contient naturellement tous les éléments des cendres : elle laisse donc, quand on la reprend par l'eau, un résidu très abondant de composés calciques, magnésiens, ferriques, etc.

La solution aqueuse contient toujours des sulfates et des chlorures alcalins, ainsi que de petites quantités de sulfures et d'hyposulfites alcalins provenant de la réduction des sulfates.

Parfois la soude des plantes est intentionnellement additionnée de sel marin quand elle est destinée à la savonnerie.

La production de la soude d'Espagne paraît en pleine décrépitude et limitée aux besoins du pays.

Soude caustique. — On trouve bien, depuis quelque temps dans le commerce, du peroxyde de sodium Na^2O^2 employé au blanchiment et produit par la combustion du sodium dans l'air, mais ce corps n'intéresse pas la grande industrie.

Le seul oxyde produit en grand est l'hydrate de protoxyde $NaOH$, qui se présente sous forme d'une masse blanche, opaque, cassante, fondant au dessous du rouge et légèrement volatile à cette température.

La soude caustique tombe en déliquescence dans l'air humide, puis se transforme en carbonate solide. D'après Osann, 100 parties d'eau dissolvent :

à 18 degrés	60,53	parties de NaOH
32 —	72,91	—
55 —	100,00	—
70 —	116,75	—
80 —	127,02	—

La soude caustique est facilement soluble dans l'alcool.

Lunge donne la table suivante pour les densités des solutions de soude :

POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉ		Na^2O POUR 100	NaOH POUR 100	1 MÈTRE CUBE CONTIENT	
	BAUMÉ	TWADDELL			Na_2O	NaOH
					kgr	kgr
1,007	1	1,4	0,47	0,61	4	6
1,014	2	2,8	0,93	1,20	9	12
1,022	3	4,4	1,55	2,00	16	21
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22	28
1,036	5	7,2	2,60	3,35	27	35
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32	42
1,052	7	10,4	3,60	4,64	38	49
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43	56
1,067	9	13,4	4,55	5,87	49	63
1,075	10	15,0	5,08	6,55	55	70
1,083	11	16,6	5,67	7,31	61	79
1,091	12	18,2	6,20	8,00	68	87
1,100	13	20	6,73	8,68	74	95
1,108	14	21,6	7,30	9,42	81	104
1,116	15	23,2	7,80	10,06	87	112
1,125	16	25	8,50	10,97	96	123
1,134	17	26,8	9,18	11,84	104	134
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144
1,152	19	30,4	10,50	13,55	121	156
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167
1,171	21	34,2	11,73	15,13	137	177
1,180	22	36	12,33	15,91	146	188
1,190	23	38	13	16,77	155	200
1,200	24	40	13,70	17,67	164	212

POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉ		Na_2O POUR 100	NaOH POUR 100	1 MÈTRE CUBE CONTIENT	
	BAUMÉ	TWADDELL			Na_2O	NaOH
					k gr	kgr
1,210	25	42	14,40	18,58	174	225
1,220	26	44	15,18	19,58	185	239
1,231	27	46,2	15,96	20,59	196	253
1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266
1,252	29	50,4	17,55	22,64	220	283
1,263	30	52,6	18,35	23,67	232	299
1,274	31	54,8	19,23	24,81	245	316
1,285	32	57	20	25,80	257	332
1,297	33	59,4	20,80	26,83	270	348
1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364
1,320	35	64	22,35	28,83	295	381
1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399
1,345	37	69	24,20	31,22	326	420
1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441
1,370	39	74,0	26,12	33,69	359	462
1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483
1,397	41	79,4	28,10	35,25	392	506
1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528
1,424	43	84,8	30,08	38,80	428	553
1,438	44	87,6	31	39,99	446	575
1,453	45	90,6	32,10	41,41	466	602
1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629
1,483	47	96,6	34,40	44,38	510	658
1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691
1,514	49	102,8	36,90	47,60	559	721
1,503	50	106	38,00	49,02	581	750

On corrigera les indications de l'aéromètre Baumé de :

0°,04 par degré de tempér. pour les tempér. comprises entre 0° et 30°
0 045 — — 30° et 60°
0 05 — — 60° et 100°

Naturellement cette table ne se rapporte qu'à des dissolutions de soude pure.

à 53 pour 100 devient une soude à $53\left(1+\frac{1}{31}\right)=54°,71$.

Fort heureusement, à la suite de la fusion opérée entre les principales fabriques anglaises en 1891, sous le nom de *United alkali Company*, on ne doit plus employer la graduation de Liverpool, mais celle de Newcastle, ou le degré Gay-Lussac.

Sur le marché de Paris, on emploie la désignation la moins rationnelle de toutes, connue sous le nom de degré Descroizilles. Ce degré indique combien de parties d'acide sulfurique monohydraté SO^4H^2 sont neutralisées par 100 parties du corps à titrer. Le monohydrate sulfurique ayant pour équivalent 49 et le carbonate de sodium 53, 100 parties de carbonate de sodium pur marquent $100\times\frac{49}{53}=92°,45$ Descroizilles.

La table suivante donne la correspondance des divers degrés :

DEGRÉ GAY-LUSSAC Na^2O p^r 100	NaOH POUR 100	DEGRÉS ALLEMAND Na^2CO^3 pour 100	DEGRÉS de NEWCASTLE	DEGRÉS DESCROIZILLES	DEGRÉ GAY-LUSSAC Na^2O p^r 100	NaOH POUR 100	DEGRÉS ALLEMAND Na^2CO^3 pour 100	DEGRÉS de NEWCASTLE	DEGRÉS DESCROIZILLES
0,5	0,65	0,85	0,51	0,79	18	23,22	30,78	18,23	28,45
1	1,29	1,71	1,01	1,58	18,5	23,87	31,63	18,74	29,24
1,5	1,94	2,56	1,52	2,37	19	24,51	32,49	19,25	30,03
2	2,58	3,42	2,03	3,16	19,5	25,16	33,34	19,76	30,82
2,5	3,23	4,27	2,54	3,95	20	25,80	34,20	20,26	31,61
3	3,87	5,13	3,04	4,74	20,5	26,45	35,05	20,77	32,40
3,5	4,52	5,98	3,55	5,53	21	27,09	35,91	21,27	33,19
4	5,16	6,84	4,05	6,32	21,5	27,74	36,76	21,78	33,98
4,5	5,81	7,69	4,56	7,11	22	28,38	37,62	22,29	34,77
5	6,45	8,55	5,06	7,90	22,5	29,03	38,47	22,80	35,56
5,5	7,10	9,40	5,57	8,69	23	29,67	39,33	23,30	36,35
6	7,74	10,26	6,08	9,48	23,5	30,32	40,18	23,81	37,14
6,5	8,39	11,11	6,59	10,27	24	30,96	41,04	24,31	37,93
7	9,03	11,97	7,09	11,06	24,5	31,61	41,89	24,82	38,72
7,5	9,68	12,82	7,60	11,85	25	32,25	42,75	25,32	39,51
8	10,32	13,68	8,10	12,64	25,5	32,90	43,60	25,83	40,30
8,5	10,97	14,53	8,61	13,43	26	33,54	44,46	26,34	41,09
9	11,61	15,39	9,12	14,22	26,5	34,19	45,31	26,85	41,88
9,5	12,26	16,24	9,63	15,01	27	34,83	46,17	27,35	42,67
10	12,99	17,10	10,13	15,81	27,5	35,48	47,02	27,86	43,46
10,5	13,55	17,95	10,64	16,60	28	36,12	47,68	28,36	44,25
11	14,19	18,81	11,14	17,39	28,5	36,77	48,73	28,37	45,04
11,5	14,84	19,66	11,65	18,18	29	37,41	49,59	29,38	45,83
12	15,48	20,52	12,17	18,97	29,5	38,06	50,44	29,89	46,62
12,5	16,13	21,37	12,68	19,76	30	38,70	51,29	30,39	47,42
13	16,77	22,23	13,17	20,55	30,5	39,35	52,14	30,90	48,21
13,5	17,32	23,08	13,68	21,34	31	40,00	53,00	31,41	49,00
14	18,06	23,94	14,18	22,13	31,5	40,65	53,85	31,91	49,79
14,5	18,71	24,79	14,69	22,92	32	41,29	54,71	32,42	50,88
15	19,35	25,85	15,19	23,71	32,5	41,94	55,56	32,92	51,37
15,5	20,00	26,50	15,70	24,50	33	42,58	56,42	33,43	52,16
16	20,64	27,36	16,21	25,29	33,5	43,23	57,27	33,94	52,95
16,5	21,29	28,21	16,73	26,08	34	43,87	58,13	34,44	53,74
17	21,93	29,07	17,22	26,87	34,5	44,52	58,98	34,95	54,53
17,5	22,58	29,92	17,73	27,26	35	45,16	59,84	35,46	55,32

CHAPITRE XII

SOUDE PAR LA MÉTHODE LEBLANC
PRODUCTION DE LA SOUDE BRUTE

Théorie. — La méthode de Leblanc a longtemps été appliquée sans qu'on en connût la théorie ; on savait qu'il faut mélanger des proportions convenables de sulfate de sodium, de calcaire et de charbon, chauffer la masse jusqu'à fusion pâteuse pour déterminer la réaction qui s'achève dès lors facilement. On obtient ainsi une masse qui fait prise rapidement quand on l'extrait du four, en restant poreuse, la *soude brute*, que l'on épuise par l'eau.

La solution ainsi obtenue contient principalement du carbonate de sodium, avec plus ou moins d'hydrate de soude et de petites quantités d'autres sels sodiques, tandis que toute la chaux reste dans le résidu combinée avec la plus grande partie du soufre provenant du sulfate de sodium.

Mais on n'avait aucune notion précise sur la constitution de la matière extraite du four ; car il est clair que le contact avec l'eau modifie cette constitution : on en a la preuve en constatant que la soude brute ne cède rien à l'alcool, bien que l'hydrate de soude qui existe dans la solution aqueuse soit soluble dans ce dissolvant. On ne pouvait donc raisonner que d'après l'aspect de la masse fondue, la couleur des flammes, l'analyse des gaz dégagés, et d'après la composition du mélange reconnue la plus favorable pour un bon travail.

Or cette composition, empiriquement déterminée, était généralement la même partout, tant qu'on a employé les fours à travail manuel, abstraction faite, bien entendu, des variations dues aux impuretés des réactifs mis en œuvre.

On peut admettre que, dans ces fours, pour 100 kilogrammes de sulfate de sodium, on employait, en moyenne, 100 kilogrammes de carbonate de calcium et 45 de charbon, soit, pour 1 équivalent de Na^2SO^4, 1,42 de $CaCO^3$ et 5,32 de C : ou en chiffres ronds 2 équivalents de Na^2SO^4, 3 de $CaCO^3$ et au plus 10 de C.

Mais nous verrons que, dans les fours mécaniques, on emploie des équivalents égaux de Na^2SO^4 et de $CaCO^3$, bien qu'évidemment les réactions soient les mêmes.

Par suite, les raisonnements basés uniquement sur la composition du mélange des matières premières devaient amener à des interprétations erronées.

La première explication théorique du procédé Leblanc fut donnée par J.-B. Dumas en 1830. Dumas fait remarquer que ni l'hydrogène sulfuré, ni le sulfure d'ammonium ne donnent un précipité avec le chlorure de calcium, et en conclut que le sulfure de calcium est soluble dans l'eau. Pour rendre compte de l'insolubilité de la combinaison du calcium et du soufre, il recourt à l'hypothèse de l'existence d'un oxysulfure de calcium $CaO,2CaS$ admise déjà par Thénard. Il fait d'ailleurs remarquer qu'on ne peut admettre les deux réactions successives suivantes :

$$Na^2SO^4 + CaCO^3 = Na^2CO^3 + CaSO^4,$$
$$CaSO^4 + 4C = CaS + 4CO,$$

car, pendant le lessivage, il se produirait la réaction :

$$CaS + Na^2CO^3 = Na^2S + CaCO^3$$

qui détruirait tout le carbonate de sodium.

Il propose donc l'équation suivante :

$$2Na^2SO^4 + 3CaCO^3 + 9C$$
$$= 2Na^2CO^3 + CaO.2CaS + 10CO$$

qui concorde, d'ailleurs, presque exactement avec la composition adoptée de son temps pour le mélange des matières premières.

L'existence d'un oxysulfure de baryum, découvert par Rose, semblait d'ailleurs corroborer cette hypothèse.

En 1847, Brown propose une autre théorie, où il fait intervenir la réduction directe du sulfate de sodium par le carbone, et où il suppose, comme Unger, l'existence d'un oxysulfure de calcium ayant pour composition CaO.3CaS.

$$Na^2SO^4 + 4C = Na^2S + 4CO,$$
$$3Na^2S + 4CaCO^3 = Na^2CO^3 + CaO,3CaS + CO^2.$$

Ces théories basées sur l'existence obligatoire d'un oxysulfure paraissent avoir été, pour la première fois, combattues par Kynaston, en partant d'expériences qu'il entreprit, en 1858, au laboratoire de Muspratt. Il trouva qu'en laissant longtemps séjourner de la soude brute en contact avec de l'eau, on transforme tout le calcium en carbonate avec formation de soude caustique. Si cela ne contredit pas absolument la théorie de l'oxysulfure, cela montre, du moins, qu'on ne peut attribuer à ce corps hypothétique la stabilité vis-à-vis de l'eau qu'exige l'interprétation de Dumas. Kynaston conclut à l'existence d'une combinaison de sulfure et de carbonate de calcium, existence d'ailleurs assez peu vraisemblable.

Dans son *History of the soda manufacture* parue en 1863, Gossage rappelle que, dans un brevet de 1838, il faisait remarquer que les résidus du lessivage de la soude brute consistent en un mélange de sulfure et de carbonate de calcium, sans que pour cela on trouve de sulfure

de sodium en dissolution, et en conclut qu'en réalité le monosulfure de calcium, obtenu par voie sèche, est complètement insoluble dans l'eau, comme on peut le reconnaître en calcinant du gypse avec du charbon à l'abri de l'air, que le monosulfure de calcium est très peu attaqué par le carbonate de sodium, et que seuls les polysulfures le sont. Il expliquait que l'excès de calcaire employé n'avait pour but que d'offrir une plus grande surface aux réactions et de faciliter le travail, que, d'ailleurs, cet excès s'opposait à la formation de polysulfures.

Kynaston et Gossage constataient de plus la non-existence de soude caustique dans la soude brute, et expliquaient sa présence dans les lessives par l'action de la chaux caustique snr le carbonate de sodium. Gossage explique donc les réactions produites dans le four à soude par l'équation suivante :

$$2Na^2SO^4 + 3CaCO^3 + 9C = 2Na^2CO^3 + 2CaS + CaO + 10CO.$$

C'est, somme toute, l'équation de Dumas, sauf qu'il n'est plus question d'oxysulfure de calcium, dont l'existence est contredite par l'explication fournie pour la production de soude caustique.

Scheuser-Kestner, dans le répertoire de chimie appliquée (1862), se prononce également contre l'existence de l'oxysulfure de calcium, et confirme l'opinion de Gossage. Il fait remarquer que s'il existait un oxysulfure de calcium, la quantité de sulfure de sodium formée par un long séjour d'une solution de carbonate de sodium au contact de *charrées* fraîches, devrait être proportionnelle à la quantité d'hydrate de soude. Or, l'expérience montre le contraire : la quantité d'hydrate de soude formée dès le début n'augmente que très lentement si le contact se prolonge, puis diminue, parce que la soude caustique attaque peu à peu le sulfure de calcium, jusqu'au point

de disparaître complètement, si bien que le taux de sulfure de sodium croît de jour en jour, tandis que celui de la soude caustique décroît.

D'ailleurs, en traitant du monosulfure de calcium par du carbonate de sodium, Scheurer-Kestner ne trouva pas plus de sulfure de sodium qu'il ne s'en produit dans le lessivage de la soude brute. Il conclut que deux réactions successives se produisent : réduction du sulfate de sodium à l'état de sulfure, puis réaction du sulfure de sodium sur le carbonate de calcium, et explique l'emploi d'un excès de calcaire par la réduction d'une partie de celui-ci en chaux avant que la seconde réaction ait eu le temps de se produire : dès lors la théorie de la réaction serait représentée par les équations suivantes :

$$5Na^2SO^4 + 10C = 5Na^2S + 10CO^2,$$

$$5Na^2S + 7CaCO^3 = 5Na^2CO^3 + 5CaS + 2CaO + 2CO^2.$$

Ainsi, Scheurer-Kestner conclut à l'existence d'anhydride carbonique et non d'oxyde de carbone. Cependant il constate, comme tous les fabricants, que *la fin de la réaction* est annoncée par l'apparition de flammes qu'il attribue à l'oxyde de carbone, mais il explique la formation de ce gaz par une réaction accessoire due à l'existence d'un excès de calcaire :

$$CaCO^3 + C = CaO + 2CO.$$

Scheurer-Kestner plaça dans des creusets fermés un mélange de :

Sulfate de sodium	100
Charbon de bois	16
Carbonate de calcium	70

et plongea ces creusets dans un bain de soude brute fondue au moment où elle vient d'être retirée du four : ces [illegible] maintenus à l'abri de l'air : on ne [illegible] complet refroidissement. Leur contenu

formait une masse poreuse, semblable à la soude brute et fournissant parfois 92 pour 100 de carbonate de sodium. Un excès de carbonate de calcium donne les mêmes résultats. Le sel de sodium obtenu ne contient pas de soude caustique, donc il n'y a pas eu réduction du carbonate de calcium, tandis que le sulfate de sodium avait été réduit.

Au reste, en plongeant dans la soude brute en fusion trois creusets, l'un contenant le mélange ordinaire, le second du carbonate de calcium pur, le troisième un mélange intime de carbonate de calcium et de charbon, on trouva que le premier donnait du carbonate de sodium, tandis que le contenu des deux autres était inaltéré.

Le sulfate de sodium est donc réduit par le charbon, à une température où le carbonate de calcium est inaltéré. La transformation doit donc commencer par cette réduction, comme le suppose la théorie de Scheurer-Kestner, et il n'est pas étonnant que, si on évite tout coup de feu, comme dans les expériences citées, il n'y ait pas eu formation de soude caustique.

Si même on introduit de la chaux, au lieu de calcaire, dans les creusets, le résultat reste le même, et il n'y a pas de soude caustique. La chaux s'est donc carbonatée : il s'est donc dégagé de l'anhydride carbonique et non de l'oxyde de carbone.

On peut donc expliquer de la façon suivante ce qui se passe dans le four à soude. Le mélange, qui occupe sur la sole une hauteur de quelques centimètres, se réduit d'abord à la surface, et la réaction y est déjà assez avancée, quand l'ouvrier renouvelle les surfaces avec son ringard. La chaux caustique qni a pu se produire à la surface se recarbonate sous l'action de l'anhydride carbonique produit dans les couches profondes par la réduction du sulfate de sodium. Le carbonate est pénétré par le sulfure de sodium dissous dans le sulfate et la seconde réaction se produit.

Or la première réaction représenterait les échanges de calories suivants :

$$\underset{328,6}{Na^2SO^4} + 2C = \underbrace{\underset{88,2}{Na^2S} + \underset{196}{2CO^2}}_{284,2}$$

La réaction est donc endothermique, et ne peut se faire qu'en empruntant au four une notable quantité de chaleur.

La seconde est :

$$\underbrace{\underset{88,2}{Na^2S} + \underset{269.25}{CaCO^3}}_{357,45} = \underbrace{\underset{271,1}{Na^2CO^3} + \underset{92}{CaS}}_{363,1}$$

Elle est donc faiblement exothermique ; mais l'ensemble des deux est endothermique : par suite, tant que la réaction est active, la masse se refroidit, ou du moins, ne peut monter en température, même dans un four chauffé au blanc, puisqu'un plus grand apport de calories ne peut qu'accélérer la réaction.

Mais quand l'opération touche à sa fin, la température du bain s'élève, la masse se surchauffe et le charbon peut réagir sur le carbonate de calcium en excès pour le réduire. C'est alors seulement que se présente la troisième phase, accusée par la production de flammèches d'oxyde de carbone, colorées en jaune par le sodium : phase utile à reconnaître, puisqu'elle prévient l'ouvrier soudier.

Il ne faut cependant pas admettre que l'opération présente ses deux premiers temps aussi distincts que l'indique l'indique l'explication précédente ; s'il en était ainsi, on trouverait que les soudes insuffisamment cuites doivent être très sulfurées, tandis que c'est le contraire qui est exact, ainsi que le montre l'expérience suivante de Lunge qui préleva une série d'échantillons dans un four à soude pendant une opération de 2 heures, les laissa refroidir à l'abri de l'air et les lessiva dans des conditions identiques. L'expérience a donné les résultats suivants :

	POUR 100 DE MATIÈRES SÈCHES DANS LA LESSIVE			
	Na^2SO^4	Na^2CO^3	Na^2S	NaOH
45m après l'enfournement. .	87,21	2,90	0,64	0
60 — . .	67,36	19,91	0,41	traces
75 — . .	40,61	44,44	0,75	1,35
90 — . .	44,20	39,18	0,93	3,15
100 — . .	17,70	66,90	0,90	2,97
110 — . .	9,12	68,14	1,47	12,54
120 — . .	7,33	67,24	1,88	17,10

Il convient donc d'admettre que les deux réactions principales sont simultanées ; de plus l'expérience montre que, comme nous le disions ci-dessus, la troisième réaction n'est qu'accessoire et n'intervient qu'une fois l'opération terminée.

Les expériences de Scheurer-Kestner rendent donc, avec cette réserve, parfaitement compte du phénomène et permettent de calculer les quantités théoriques de réactifs à mettre en jeu. Cependant, en ce qui concerne le charbon, des doutes étaient encore soulevés et l'on soutenait encore que le gaz dégagé était de l'oxyde de carbone.

Fischer a repris, dans le laboratoire de Lunge, des expériences à ce sujet et montré l'exactitude des déductions de Scheurer-Kestner.

Si l'on chauffe du sulfate de sodium pur, dans un courant d'azote avec la quantité théoriquement nécessaire de coke, on trouve qu'aux températures les plus basses nécessaires pour la réaction (entre les températures de fusion de l'antimoine et de l'aluminium) il ne se dégage que de l'anhydride carbonique avec des traces d'oxyde de carbone :

d'une part, le gypse formé gènerait la filtration et que d'autre part, la partie dissoute de ce corps déterminerait des inscrustations dans les chaudières d'évaporation.

La plupart des fabricants estiment qu'il est préférable de conserver quelque temps le sulfate en magasin. Cette opinion est difficile à expliquer à moins qu'on ne mette de suite, le sulfate en tas : on peut admettre que dans ce cas, l'acide libre, sous l'action d'une température modérée, attaque lentement le chlorure de sodium.

Nous doutons qu'il y ait encore des fabriques de soude laissant intentionnellement du sel marin dans le sulfate. Le plus souvent, on s'attache au contraire, à obtenir la soude la plus riche possible.

Carbonate de calcium. — On prend, comme matière première, tantôt un calcaire compact, tantôt la craie. Naturellement, on doit s'attacher à avoir un carbonate aussi pur que possible. La silice, l'alumine, le fer, etc., contribuent, en effet, à la production de silicates multiples insolubles dans la composition desquels entre toujours de la soude qui se trouve perdue. Il convient surtout d'éviter les calcaires magnésiens. Naturellement, à composition minérale semblable, les calcaires bitumineux sont sans inconvénient.

C'est une erreur d'employer des fragments de calcaire ou de craie trop gros : le mélange n'est pas homogène, et l'imprégnation du carbonate de calcium par le sulfure se trouve ralentie : le mieux est toujours de les broyer grossièrement entre des cylindres ou sous des meules verticales. On n'emploie la craie en blocs que dans les fours tournants.

La craie, par sa porosité, est tout indiquée pour ce travail. Si l'on ne peut s'en procurer on emploie du calcaire réduit en fragments de la grosseur du doigt.

On utilise également le carbonate de calcium régénéré dans les procédés d'extraction du soufre des marcs de

soude, qui est à peu près pur quand on emploie le procédé Chance. Toutefois ce corps paraît être trop léger et poreux et diminuer, par ce fait, la fluidité de la masse fondue. De plus, le carbonate régénéré retient beaucoup d'eau et est imprégné de chlorures, ce qui diminue beaucoup l'avantage apparent de faire rentrer en fabrication un sous-produit.

Charbon. — Il faut attacher une grande attention à la qualité du charbon entrant dans la composition du mélange. Tous les techniciens sont d'accord pour admettre que le charbon *pour mélange* ne doit contenir que fort peu de cendres, mais les uns donnent la préférence à un charbon bitumineux, les autres à un charbon anthracitique. Les arguments présentés de part et d'autre sont très valables. Beaucoup de fabricants donnent la préférence aux *charbons à coke*, parce que les gaz dégagés brassent la matière et facilitent la double réaction en aidant le travail manuel, et que d'autre part, le coke est poreux et perméable. D'autres estiment que le dégagement de gaz carburés élève trop la température du four par leur combustion à la surface du bain, accélère trop les réactions et rend, par suite, le travail de l'ouvrier pénible et incertain. D'après ces observations, il semble que, pour les fours à travail manuel, il convient de choisir un charbon moyen, ni trop bitumineux, ni trop anthraciteux. Les charbons des mines de France et d'Allemagne conviendraient donc pourvu que leur teneur en cendres ne fût pas trop élevée. Cette teneur doit être inférieure à 10 pour 100. Les cendres qui consistent principalement en silicates d'aluminium et de calcium, avec du fer provenant des pyrites, donnent naissance à du silicate de sodium, dont une partie constitue un silico-aluminate insoluble, qui détermine une perte sensible de sodium.

Il convient donc de n'employer que des houilles lavées et débarrasées ainsi d'une partie de leur teneur en schistes

et pyrites. En règle générale, on peut admettre qu'une bonne houille pour mélange doit fournir 70 à 80 pour 100 de coke, et, au plus 10 pour 100 de cendres. Kolb a conclu, de nombreux essais, que la houille n'agit pas seulement par son coke, mais aussi par les hydrocarbures qu'elle produit. Il est à remarquer toutefois que les résultats de ces essais sont peu concluants, parce que la quantité de charbon employée était exagérée, et que le coke résultant était déjà suffisant par lui-même, dans le cas d'emploi de charbon gras.

Il faut, dans le choix du charbon pour mélange, tenir compte de sa teneur en azote, qui varie de 0,5 à 2 pour 100. Quand on emploie des charbons très azotés, la soude brute dégage, pendant longtemps, une odeur ammoniacale. Une notable proportion de l'azote est transformée, dans le four même, en ammoniaque, sous l'action de la chaux, et cette ammoniaque combinée à l'acide sulfurique ou sulfureux des gaz du foyer forme des nuages blancs au sortir de la cheminée. Mais une autre partie de l'azote se fixe sous forme de cyanure de sodium dans la soude brute, et s'oxyde pour fournir du cyanate. C'est évidemment ce corps qui, sous l'influence de l'humidité, dégage de l'ammoniaque. Le cyanate présente donc peu d'inconvénients, mais le cyanure de sodium donne, pendant le lessivage, avec le sulfure de fer du ferrocyanure de sodium qui communique à la soude une teneur en fer nuisible, et pendant la calcination, colore en rouge la soude par suite de la formation d'oxyde de fer. Il se forme également du sulfocyanure.

Weldon a montré que la formation des cyanures est d'autant plus abondante que la température du four est moins élevée.

Il semblerait d'après cela qu'il y aurait intérêt à employer du coke qui contient toujours moins d'azote que la houille d'où il provient : mais outre que le prix du coke

est élevé, il faut noter que la fusion est plus lente et que le mélange intime est plus difficile à réaliser.

Quant au soufre qui existe dans la houille, on est d'accord pour admettre qu'il n'est guère nuisible tant que son taux pour cent ne dépasse pas 1,5 pour 100.

La houille doit être cassée en fragments de la grosseur d'une noix.

Composition du mélange pour soude brute. — Les proportions relatives des trois constituants du mélange pour soude brute varient dans de notables proportions suivant les usines. Mais si l'on tient compte de l'humidité et des impuretés, on trouve que le rapport entre le sulfate de sodium et le carbonate de calcium est à peu près constant, et la pratique a montré qu'on ne doit employer de ce dernier corps que la quantité théoriquement nécessaire. Par contre, la composition de la houille n'explique pas les variations dans la proportion du charbon. En France on en emploie moins qu'en Allemagne et, dans ce pays, moins qu'en Angleterre.

Leblanc avait indiqué les proportions suivantes :

100 sulfate.
100 craie.
50 charbon de bois.

Scheurer-Kestner (Rép. de ch. appl., 1862) indique les proportions adoptées dans 10 usines différentes :

Sulfate	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Craie.	107,7	110	103	97,5	115	121	115	93,6	100	90,2
Houille	73	50	61,7	55,6	85	46,6	68	40,4	40,3	42,1

Lunge a relevé les proportions suivantes :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sulfate.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Craie ou calcaire.	112-120	105	95	104	220	103	100	100	100	104	101-102
Houille.	46-52	53	56	60	67	60	45	32,7	34,8-36	36	39

1. Travail de Lunge, le taux de craie varie avec son humidité (10 à 20 pour 100), le charbon d'après sa qualité.

2. Usine de Tennant, à Glascow, mélange pour soude calcinée.
3. — mélange pour cristaux. — Calcaire sec.
4. Grande usine du Lancashire, calcaire sec.
5. Petite — on emploie les dépôts humides de la caustification de la soude, contenant environ 50 pour 100 CaO.
6. Grande usine sur la Tyne, craie séchée à 3 ou 4 pour 100 d'humidité.
7. Usine sur le Rhin en 1878.
8. Usine française en 1878, soude pour blanchiment.
9. La même, soude ordinaire.
10. Usine française travaillant spécialement pour soude caustique blanche.
11. Usine d'Alsace.

Tous ces mélanges étaient employés dans des fours à travail manuel : on voit que l'on ajoute beaucoup plus de calcaire que la théorie n'exige.

Nous constaterons plus loin que, dans les fours tournants, où les risques de brûler la sôude sont moindres, on tend à diminuer notablement la dose de calcaire et de charbon, et à se rapprocher des données théoriques. Avec le procédé Pechiney-Weldon dont il sera question plus loin, la dose de calcaire est réduite à 80 parties pour 100 de sulfate et celle de charbon abaissée à 30 parties mais si on descend au-dessous de ces doses, il reste toujours un peu de sulfate non décomposé.

Les mélanges pour le procédé Péchiney-Weldon sont

Sulfate	100
Calcaire	75 à 80
Charbon	38 42

puis on ajoute à la fin de l'opération :

Sulfate	6
Calcaire en poudre	7,5

soit en tout :

Sulfate	100
Calcaire	77,8 à 82,5
Charbon	35 39,6

LES FOURS A SOUDE

Fours à travail manuel. — L'opération se fait toujours dans des fours à réverbère de forme très simple ; il y a toutefois des règles générales à suivre dans leur construction pour assurer leur durée et développer la température nécessaire aux réactions.

Leblanc et Dizé employaient un four rectangulaire. Mais Darcet reconnut bientôt que les angles du four n'étaient pas assez chauds et que la réaction ne pouvait y être complète, de sorte que la soude restait sulfureuse : il fit établir des pans-coupés dans ces angles et améliora ainsi la fabrication. En 1796, Payen, qui monta le premier en grand le procédé Leblanc, adopta une grande sole elliptique, et put dès lors réduire notablement le foyer. Darcet et les fabricants de Marseille introduisirent quelques améliorations, enfin vinrent les grands fours de Clément-Desormes construits pour économiser le combustible et la main-d'œuvre.

Le tableau suivant donne, d'après Payen, les dimensions et la production de ces divers types de fours :

	LONGUEUR DE LA SOLE	LARGEUR DE LA SOLE	SURFACE DE LA SOLE	CHARGE		NOMBRE D'OPÉRATIONS par 24 heures	PRODUCTION JOURNALIÈRE	TITRE DESCROIZILLES
				par MÈTRE CARRÉ	TOTALE			
	m.	m.	m.	kgr.	kgr.		kgr.	
Four rectangulaire de Leblanc. . . .	2,00	1,40	2,80	40	112	6	672	26-30
Four elliptique de Payen.	3,00	2,00	5,00	125	725	6	4 340	32-35
Four elliptique de Darcet.	3,25	2,66	7,00	65	455	12	5 244	33-36
Four elliptique de Clément-Desormes	6,00	2,00	11,00	136	1 496	6	8 976	35-40
	9,00	3,00	24,00	136	3 264	6	19 584	

Ainsi, le dernier four construit par Clément-Desormes, avait presque 5 fois la surface du four de Payen, et par chacune de ses quatre portes, on travaillait autant de matière que dans un petit four.

On conserva longtemps, sur le continent, ce type de grands fours, sous prétexte d'économiser le combustible. Actuellement on est revenu au petit four anglais, où la chaleur est utilisée à des évaporations de lessives.

Les grands fours ont en effet de graves inconvénients. Il est pratiquement impossible d'entretenir sur toute l'étendue de la sole une température sensiblement uniforme, de sorte qu'en certains points la cuite est achevée et peut même être *brûlée*, tandis qu'en d'autres points la réaction se poursuit. Il faut des ouvriers très exercés pour parer à ce danger. Pour un grand four, il faut 6 ouvriers et 6 aides qui se relèvent toutes les 8 heures. Le travail est très pénible, car il faut presque constamment brasser la matière et la porter aux points les plus chauds pour accélérer les réactions.

L'opération dure 4 heures ; on compte 30 minutes pour le chargement et la répartition de la charge qui est introduite par deux trémies pratiquées dans la voûte, 30, 35 et 20 minutes pour les trois premiers brassages, 20 pour le dernier brassage et la vidange de la sole. Il y a donc 135 minutes de travail et 105 minutes de repos.

Somme toute, il n'y a pas d'économie de main-d'œuvre, car avec un grand four produisant journellement 25 800 kilogrammes de soude brute, il faut, avons-nous dit, 12 hommes, tandis qu'avec les petits fours anglais, 2 hommes, si la durée de travail est de 12 heures, produisent, par 24 heures, 9600 kilogrammes, et 3 hommes 10 800 kilogrammes, si la durée de travail est réduite à 8 heures par équipe.

Nous ne nous arrêterons donc pas à l'étude de ces types démodés, et nous aborderons de suite le type des

fours anglais (fig. 59 et 60). Ils sont tous construits sur le même plan et présentent toujours deux soles de travail ayant $2^m,25$ de longueur sur $2^m,25$ à la porte de travail.

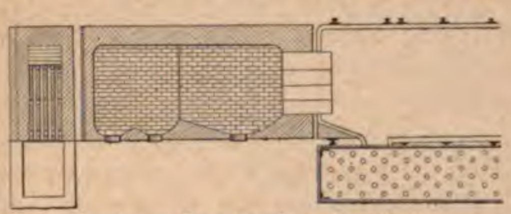


Fig. 59. — Four à soude anglais (plan).

Les pieds-droits ont 55 centimètres au-dessus de la sole de travail : celle qui est la plus éloignée du feu est un peu plus élevée que l'autre, et reçoit la charge à préparer.

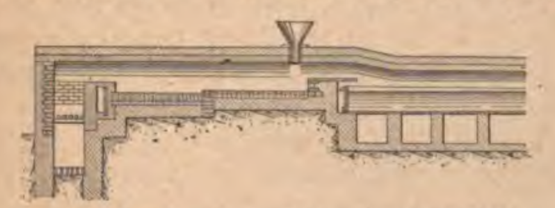


Fig. 60. — Four à soude anglais (coupe longitudinale).

Généralement, les charges ne sont que de 400 kilogrammes : exceptionnellement elles atteignent 700 kilogrammes.

Les figures sont relatives au type le plus répandu sur la Tyne.

On traite dans ces fours, par charge, le mélange correspondant à 150 kilogrammes de sulfate : une cuite dure 45 à 50 minutes de sorte qu'en tenant compte du temps nécessaire pour nettoyer le feu, faire passer la charge d'une sole sur l'autre, etc., on arrive à faire de 24 à 27 opérations par 24 heures.

Ces fours exposés à de très hautes températures et à l'action corrosive de matières alcalines doivent être con-

struits en briques réfractaires de premier choix, capables de résister à des chocs violents et à l'action des alcalis. On doit être satisfait quand le foyer dure trois mois, la première sole cinq mois et la voûte un an sans être renouvelée.

Le foyer qui a 1m,65 de longueur sur 0m,75 de largeur est séparé du four proprement dit par un autel très épais (0m,75 à 0m,80) que traverse un canal transversal de 15 centimètres de largeur aboutissant librement dans l'air à ses deux extrémités, qui a pour but de s'opposer à la fusion des briques. La face de ce canal voisine du four est formée par une plaque de fonte de 40 à 50 millimètres d'épaisseur qui sert d'armature au four, et s'oppose à l'écoulement de la masse fondue quand l'autel commence à être corrodé. On est averti qu'une réparation est urgente quand on voit suinter de la soude sous cette plaque.

L'établissement de la première sole et des pieds-droits demande les plus grandes précautions.

D'habitude, on monte en briques et béton le massif du four jusqu'à 40 centimètres du sol de l'atelier, puis sur ce massif on élève les murs latéraux en briques réfractaires de 220 millimètres d'épaisseur qui constituent l'enveloppe du four et en suivent exactement le contour. Ce mur réfractaire est doublé extérieurement par des briques ordinaires, et on donne à l'ensemble 0m,75 d'épaisseur sur le continent, 0m,38 si, comme en Angleterre, on arme le four avec des plaques de fonte solidement maintenues par des rails et des tirants en fer (1).

Sur le massif de fondation, on établit à la ligne de

(1) Cette disposition, adoptée dans le district de la Tyne, cause évidemment une certaine perte de chaleur, à cause de la faible épaisseur des murs ; par contre elle empêche les pièces réfractaires d'être trop vite attaquées, et facilite le travail de l'ouvrier en diminuant la distance de la porte de travail à la paroi opposée.

séparation des deux soles une murette de 3 briques à plat, puis sur l'emplacement de la sole de travail on établit une aire en terre réfractaire calcinée ou en poudre de pierre calcaire que l'on bat fortement pour lui donner une surface bien égale et présentant une inclinaison totale de $0^m,05$ vers la porte de travail. Sur cette aire on établit la sole proprement dite, constituée par des briques réfractaires soigneusement usées l'une sur l'autre, et posées *de pointe* sans mortier : on les serre fortement et en croisant les joints de façon que ceux-ci soient le plus minces possible. La sole terminée, on arrose les joints au pinceau avec une bouillie réfractaire très claire qui les remplit.

La sole supérieure est établie de même sur un lit de poudre calcaire et construite de niveau avec des briques réfractaires posées *de champ*. Cette sole dure naturellement beaucoup plus longtemps que l'autre. La différence de niveau entre les deux soles est de 75 millimètres. On établit enfin la voûte en briques réfractaires spéciales, et on y ménage une ouverture pour recevoir la trémie de chargement en tôle ou en fonte légère.

Devant la porte de travail est une plaque de fonte destinée à empêcher une usure trop rapide.

La sole de travail est généralement usée au bout de quatre ou cinq mois, et doit être remplacée, sinon on est exposé à perdre beaucoup de soude par infiltration. Dans le Lancashire, on prolonge la durée de la sole en projetant dans les cavités creusées par l'usure de la sole des fragments de briques réfractaires que l'on égalise par la porte de travail le mieux possible, puis, le four étant en plein feu, on y jette quelques pelletées de sulfate et l'on extrait l'excès de matière fondue par la porte de travail. On fait ainsi ce qu'on appelle une *fausse sole* : cette réparation peut prolonger l'existence du four de un à deux mois.

On emploie comme fermeture des dalles réfractaires fixées dans un cadre en fer suspendu à une poulie par une chaîne que termine un contre-poids.

En face des portes de travail sont scellés des crochets supportant des rouleaux sur lesquels l'ouvrier appuie ses outils. De plus, comme ceux-ci sont très lourds pour que leurs tiges puissent résister sans fléchir malgré la haute température à laquelle ils sont exposés, une chaîne suspendue à une sorte de balance accrochée au toit les équilibre, de sorte que l'ouvrier n'a à produire que le travail nécessaire au brassage et au transport de la matière. Auprès des portes sont des supports sur lesquels l'ouvrier fait glisser son outil pour le reposer.

Les manches en fer doivent être beaucoup plus longs que la profondeur du four afin que l'ouvrier ne s'approche pas trop de la fournaise.

Les outils du soudier sont une spatule en fonte large de $0^m,14$, longue de $0^m,45$, épaisse de 12 millimètres, munie d'un manche en fer rond de 35 millimètres, long de $3^m,65$ jusqu'à la main de l'ouvrier ; deux spatules en fer forgé plus légères ; un rabot en fonte de $0^m,30$ de largeur sur $0^m,18$ de hauteur, avec un manche semblable, un autre en fer de $0^m,27$ de longueur et $0^m,10$ de hauteur, avec manche de 22 millimètres ; un crochet pour le foyer de $2^m,50$, un pique-feu de 50 millimètres de diamètre, un rabot et une pelle.

Marche d'un four à soude anglais. — Les réactions paraissent se produire dès que la masse commence à fondre. Elle n'arrive jamais d'ailleurs à la fluidité, mais devient simplement pâteuse. Il suffit donc, pour la maintenir sur la sole, de jeter une pelletée de cendres sur la gueule de la porte.

Une demi-heure après que le mélange est arrivé sur la sole de travail, il convient de le brasser avec le plus grand soin, et l'on doit continuer pour que la réaction

commence partout dans le moins de temps possible. Alors l'ouvrier abandonne la spatule pour le rabot et malaxe la matière sans interruption de façon à mettre les réactifs en contact intime, et à l'amener progressivement vers la porte. Il commence à brasser du côté de l'autel, pousse la matière vers la seconde sole, revient à l'autel, poussant la matière vers le milieu de la sole, puis la rapprochant de la porte.

Pendant ce temps, la masse paraît bouillonner, par suite du dégagement de bulles de gaz carbonique ; mais, au début, il ne se forme pas de flammes : peu à peu la masse redevient plus pâteuse et retient les bulles gazeuses qui sont maintenant de l'oxyde de carbone : celles-ci ne s'échappent plus que péniblement et par place en formant des flammèches, colorées fortement en jaune par le sodium. Comme nous l'avons vu plus haut, ce dégagement d'oxyde de carbone ne se produit qu'une fois la réaction principale terminée ; l'apparition des flammèches, ainsi que l'épaississement de la masse, indiquent donc l'instant où il faut se hâter de défourner, sans attendre, comme on le voit recommandé dans certains traités, qu'elles aient disparu.

L'ouvrier fait d'un dernier effort tomber la matière dans un wagonnet, ou une brouette en fer, où la masse se solidifie peu à peu sous forme d'un pain criblé de bulles et couvert d'une multitude de flammèches jaunes.

Il est essentiel que la soude défournée émette encore des flammèches, sinon on a attendu trop longtemps et l'on n'obtient qu'une soude rouge, *brûlée*.

Inversement, si le four n'est pas assez chaud, ou si on a extrait la masse trop tôt, elle reste fluide et contient encore beaucoup de sulfate de sodium.

On brasse encore une fois le pain dans la brouette.

Le phénomène final est très fugace et il suffit de quelques minutes de séjour dans le four en moins ou en plus

pour que l'opération soit manquée, une variation dans l'allure du foyer, trop ou trop peu de tirage sont des causes d'insuccès, tout dépend donc de l'expérience, de l'intelligence et du bon vouloir de l'ouvrier. Il faut plusieurs années de pratique pour faire un bon soudier et encore n'arrive-t-on pas toujours à le former. Une modification dans la composition du mélange peut dérouter un bon ouvrier : ainsi la craie demande plus de chaleur que le calcaire compact. Un soudier habitué à la craie peut *brûler* ses cuites quand il arrive dans une usine où l'on emploie le calcaire ; dans le cas inverse, il ne donnera pas assez de chaleur et aura des cuites *molles*, fluides à chaud, dures à froid et sans porosité.

Le brassage demande beaucoup d'attention et de peine, d'une part pour bien uniformiser la température de la masse, d'autre part pour amener toutes les parties du mélange à entrer en contact intime et rendre la réaction complète. Mais, par contre, le brassage entraîne avec lui de graves inconvénients. Les rentrées d'air par les portes de travail refroidissent le four, la sole est usée par le choc des lourdes spatules et le travail exige toute l'énergie d'ouvriers très robustes, même quand on ne force pas les charges. On conçoit donc que le fabricant est à la merci de ses ouvriers encore plus que pour le travail des fours à sulfate : le soudier sait fort bien qu'il n'est pas aisé de le remplacer.

Lorsque la cuite a été trop prolongée, *brûlée*, on retrouve une quantité notable de sulfure de sodium dans les lessives. Il convient donc de payer les ouvriers non pas seulement d'après la quantité de soude brute produite, mais aussi d'après sa qualité.

Les pains de soude brute sont empilés dans un magasin, le petit côté en bas ; on les laisse reposer deux ou trois jours.

Dépense de combustible dans les fours à travail manuel. — Les renseignements sont extrêmement va-

riables en ce qui concerne la consommation de combustible sur la grille du four à soude.

Dans le Précis de Payen (1877) on voit citer le chiffre de 540 kilogrammes de houille pour 1 000 kilogrammes de soude brute dans les fours ordinaires et 370 dans les fours tournants. Ce chiffre paraît très élevé.

Lunge a observé dans sa fabrique une consommation de 650 kilogrammes de houille pour 1 000 kilogrammes de sulfate.

Fischer trouve à l'usine d'Egerstorff une consommation de 640 kilogrammes.

Mais d'après des renseignements fournis à Lunge, le travail se serait sensiblement amélioré depuis en Allemagne et en France. Dans une usine des bords du Rhin, on ne consommerait que 500 kilogrammes de houille pour 1 000 de sulfate. En France, la consommation totale serait tombée dans certaines usines à 85 kilogrammes et même à 70 (?) pour 100 de sulfate : on ne brûlerait donc sur la grille que 500 à 400 kilogrammes par tonne de sulfate.

Fours tournants. — Les difficultés et les risques que comporte le travail manuel dans les fours à soude ont amené, de bonne heure, les fabricants à chercher la substitution d'appareils mécaniques aux anciens fours. Cependant ce n'est qu'en 1853 que l'on voit apparaître le principe du four tournant actuel, à la suite d'essais nombreux et infructueux tentés en Angleterre. Le type Elliot et Russel fut cependant abandonné par ses inventeurs, à la suite d'essais tentés à l'usine Tennant : l'appareil était trop petit et mal conçu pour lutter victorieusement contre la concurrence du travail à la main. De plus, l'expérience montrait que la soude brute obtenue était trop compacte et ne se laissait même pas complètement épuiser par l'eau chaude, dont nous signalerons les inconvénients.

L'appareil fut amélioré par Stevenson et Williamson

(le propriétaire de la grande usine de Jarrow à South-Shieds). Ils modifièrent le mode ancien de travail en introduisant une opération préliminaire, la *caustification partielle de la chaux* (liming-verkalken) avant l'introduction du sulfate.

Les avantages présentés par l'appareil de Stevenson et Williamson sont les suivants :

1° Le mouvement continu du four détermine un échauffement uniforme de toutes ses parties, de sorte qu'aucune portion de la charge n'est surchauffée et que l'on perd peu de sodium par entraînement ;

2° Il n'est plus besoin d'ouvrir le four pour brasser les charges, on peut donc travailler constamment dans une atmosphère non oxydante ;

3° On n'a besoin que d'un ouvrier expérimenté pour diriger plusieurs fours : le danger d'un mauvais travail est amoindri et l'on peut obtenir une meilleure utilisation du sulfate ;

4° On évite les pertes de soude par les fuites de la sole et, comme on n'emploie plus d'outils pesants, la garniture n'est plus attaquée que par les réactifs chimiques.

On a constaté qu'en effet le degré alcalimétrique de la soude brute est plus élevé : mais pendant longtemps encore les fours tournants furent abandonnés parce que la soude était trop compacte et trop difficile à lessiver. Il a fallu de longues recherches d'une part pour améliorer le travail des fours, d'autre part pour faciliter le travail des lessivoirs, et c'est seulement en 1868 que les fours mécaniques commencèrent à se répandre dans le Lancashire. Mais, à partir de cette époque, les progrès du travail mécanique furent rapides et l'on ne peut plus contester que les fours tournants produisent une soude meilleure et moins coûteuse que les fours à travail manuel.

Le type des appareils chauffés par gazogène semble se généraliser aujourd'hui. L'organe essentiel, le cylindre

(fig. 61), est formé d'une enveloppe en tôle de 13 à 15 millimètres d'épaisseur, de $4^m,75$ de longueur et de $3^m,10$ de diamètre intérieur. Les tôles sont assemblées à couvre-joints pour faciliter la pose des pièces réfractaires intérieures. Les deux bases du cylindre sont également consolidées par des tôles assemblées sur deux viroles en fer à T.

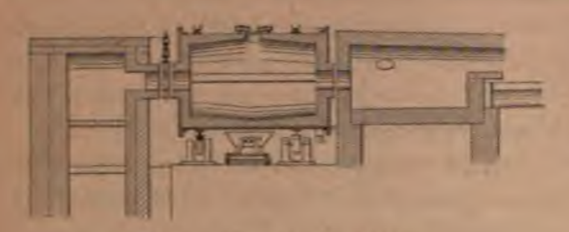


Fig. 61. — Four à soude mécanique.

Sur la paroi cylindrique sont fixées concentriquement deux couronnes en fonte, permettant de caler deux bandages de $0^m,150$ de largeur et 50 millimètres d'épaisseur, d'une seule pièce, posés à chaud sur les couronnes. Un de ces bandages est tourné de façon à présenter deux surfaces coniques, roulant sur deux galets creusés coniquement au même angle, l'autre est cylindrique et roule sur deux galets également cylindriques. De la sorte, le cylindre peut se dilater sans que son extrémité antérieure se déplace.

La garniture arrière est munie d'une roue dentée en fonte durcie, actionnée par un moteur dont on peut modifier la vitesse par un simple mouvement de levier, de façon à donner tantôt un tour en quatre minutes, tantôt cinq tours par minute, ou invertir le mouvement. Les leviers de commande aboutissent à une plate-forme située à l'extrémité du four.

Le mouvement rapide est donné directement à la roue dentée par une vis sans fin, le mouvement lent s'obtient

par des organes de friction interposés entre la roue de la machine et la grande roue du cylindre.

Le four est garni intérieurement de pièces réfractaires de première qualité qui présentent, au milieu de la longueur, une épaisseur de $0^m,23$ et aux deux extrémités sont épaisses de $0^m,48$, de sorte que la capacité intérieure reproduit la forme d'un tonneau ; on arrive ainsi à produire un brassage automatique de la matière. Pour compléter ce brassage, on établit, sur deux diamètres, deux lignes de pièces réfractaires, qui dépassent la garniture de $0^m,35$ au centre, de $0^m,23$ aux extrémités.

Un trou d'homme, de $0^m,45$ de diamètre, fermé par une plaque de fer et maintenu par deux coins extérieurs, sert au remplissage et à la vidange du cylindre.

Les gaz d'un générateur ou d'un foyer pénètrent par une ouverture circulaire de $0^m,85$ de diamètre. En avant est une pièce mobile réfractaire, appelée l'*œil*, soutenue par une chaîne et une ceinture de fonte. Cet *œil* ne ferme pas hermétiquement l'espace compris entre le foyer ou le générateur et le four proprement dit ; il reste au contraire entre lui et ces pièces un jeu de 25 millimètres, qui laisse se produire de légers mouvements du four tournant et permet d'ailleurs des rentrées d'air favorables à la combustion complète des gaz. Cet œil ainsi que l'orifice correspondant du foyer s'usent rapidement : mais, pendant longtemps, il suffit de remplacer l'*œil* par une pièce de rechange toujours prête pour tenir l'appareil en état.

A l'autre extrémité du cylindre est un orifice de sortie de même diamètre, communiquant sans *œil* avec la chambre à poussières, qui va généralement en s'évasant pour desservir deux chaudières d'évaporation. Cette chambre a généralement une longueur de 2 mètres, une largeur à l'entrée de 2 mètres, $5^m,50$ du côté des chaudières et $3^m,35$ de hauteur du côté du four, $2^m,30$ du côté des chaudières.

Au-dessus des fours, disposés en batterie, court un petit chemin de fer où circulent des wagonnets en fer contenant les charges toutes prêtes et que l'on renverse dans une trémie débouchant dans le trou d'homme amené à la partie supérieure du cylindre.

Un autre chemin de fer court sur le sol, au-dessous des fours ; on y fait circuler les wagons destinés à recevoir la soude brute. Ils sont réunis par des crochets de raccordement et entraînés en série continue par une chaîne sans fin : ils sont construits de façon que leurs bords supérieurs se touchent pour que la soude fondue ne coule pas dans leurs interstices. Il faut environ 12 wagons par charge.

Travail dans les fours tournants. — Généralement, on introduit toute la craie et un tiers du charbon dans le four ; la craie est en gros fragments ; la haute température à laquelle elle est soumise brusquement, volatise l'eau d'imbibition et fait éclater la pierre sans dépense de main-d'œuvre. On maintient le cylindre à son minimum de vitesse jusqu'à ce qu'une partie de la chaux soit caustifiée, ce que l'on reconnaît à l'apparition de flammes bleues ou bleues mélangées de jaune à l'orifice de travail.

Il est essentiel de bien ménager cette opération de la caustification (liming, verkalkung) si l'on veut obtenir une soude facile à lessiver. Cette première phase dure de 1 heure à $1^h,30$. Mais il ne faut pas aller trop loin, sinon il y aurait un excès de soude caustique et du sulfure de sodium dans les lessives. Le chef d'atelier doit donc apporter une grande attention sur cette première phase.

Le point convenable atteint, on arrête le four, le trou d'homme étant à la partie supérieure, et l'on fait tomber le sulfate en poudre et le restant du charbon ; on ferme le cylindre et l'on fait tourner le cylindre lentement en diminuant le tirage pour éviter un trop fort entraînement du sulfate.

Au bout de 25 à 30 minutes, la fusion commence et s'annonce par l'apparition d'une flamme jaune. Aussitôt, on met l'appareil à la grande vitesse et l'on commence à observer l'allure de la réaction par un regard ménagé dans la voûte de la chambre à poussières, en protégeant la vue par l'interposition d'un verre bleu. On voit la masse devenir de plus en plus lumineuse et se transformer en une sorte de bouillie où les blocs disparaissent : enfin les flammes jaunes se dégagent, principalement sur le bord des brassoirs, et l'on conclut que l'opération est terminée. Quand on emploie du calcaire compact, une cuite dure $2^h,15$ en moyenne dont $1^h,15$ pour la caustification ; avec la craie, il faut $2^h,15$ également, mais $1^h,30$ pour la caustification.

Autrefois on employait à South-Schields la marche suivante : on chargeait 1 370 kilogrammes de craie et 535 kilogrammes de houille, puis 1 220 kilogrammes de sulfate et 227 de houille : soit en total

Sulfate.	100
Craie.	112,25
Houille	62,46

On produisait par jour 18 000 à 19 000 kilogrammes de soude brute.

A l'usine Allhusen, la charge était 1 116 kilogrammes de sulfate, 1 370 de craie et 618 de charbon, soit :

Sulfate.	100
Craie.	122,67
Houille	55,36

et la production par jour était : 12 166 kilogrammes de soude brute.

On consommait en total, pour le chauffage et les machines $58^{kg},44$ de charbon.

La soude ainsi obtenue, se prêtait mal à la fabrication du carbonate cristallisé ; elle était trop caustique.

On est descendu plus tard, chez Allhusen, d'après les conseils de Mactear, à 80 parties de craie pour 100 de sulfate : mais quand on ne recourt pas à une addition finale de chaux caustique, on est fort exposé soit à *brûler* la soude, soit à avoir un produit difficile à lessiver.

Un four tournant peut marcher quatre mois sans qu'on change sa garniture, sauf en ce qui concerne l'*œil* mobile.

Mactear a fait connaître, en 1878, une notable amélioration du travail dans les fours tournants, introduite dans l'usine de Tennant à Saint-Rollox (Glascow) depuis 1875. L'opération de la caustification est supprimée : on charge directement le four avec le sulfate, la quantité totale de houille et la quantité de craie ou de calcaire théoriquement nécessaire, ou à peine plus. On économise donc tout le temps de la caustification et l'on conduit l'opération jusqu'à ce que l'on observe les signes caractéristiques de la fin. Le cylindre est alors arrêté, et on y introduit rapidement une petite quantité de chaux caustique grossièrement concassée représentant de 6 à 10 pour 100 du poids de sulfate et 15 pour 100 de cendres et d'escarbilles : on fait faire encore quelques tours au cylindre pour bien mélanger le tout. L'introduction de chaux caustique, quand la réaction principale est terminée, ne présente aucun inconvénient, et contribue à refroidir la masse, et l'addition d'escarbilles et de cendres rend la soude brute poreuse et permet d'économiser du charbon dans le mélange. On peut d'ailleurs, en modifiant le taux de chaux caustique, agir à volonté sur la causticité des lessives : toutefois, il semble qu'il y a un peu plus de sulfure de sodium.

Il est à noter, à l'avantage de ce procédé, que les pertes en soude, à l'état de produits insolubles, sont d'autant plus grandes qu'il y a plus de carbonate de calcium dans le mélange, soit qu'il se fasse des silico aluminates alcalins, soit qu'il se produise un corps ana-

logue à la Gay-Lussite qui a été signalée dans le c pitre précédent, $Ca\ CO^3, Na^2\ CO^3, 5H^2O$.

Il serait donc logique, quand on emploie les fo tournants, de réduire au minimum la quantité de calca introduite dans le mélange lors de la réaction prin pale, sauf à modifier l'état physique du produit par u addition ultérieure de matières inertes et poreuses faci tant le lessivage, addition dont la présence pendant temps très court, serait incapable de modifier les con tions du milieu. Cependant, si l'on réfléchit que l'ad tion définitive n'a lieu que dans un mélange pâteux, les réactions ne peuvent se produire que par surface par suite, ne se produisent que mal, et à une tempé ture où le gaz carbonique est réduit par le charbon, comprendra que la soude est exposée à se *brûler*, da les conditions que nous étudierons plus loin. Le procé Mactear a donc des avantages, mais aussi de grav inconvénients, et, à notre connaissance, on est d'acco pour reconnaître qu'il donne des soudes plus sulfuré que le procédé ancien. Naturellement, à moins d' refroidissement brusque du four, il donne aussi des com posés plus caustiques.

D'après Mactear, la composition du mélange initial est 100 sulfate, 72-74 calcaire, 40 charbon, et le mélange additionnel consiste en 6 à 10 pour 100 de chaux caustique et 12 à 16 pour 100 d'escarbilles. Ce mélange, au point de vue de l'épuisement, n'est pas très différent des mélanges proposés par Leblanc. D'après Mactear il faudrait pour 100 de sulfate, 50 de charbon sur la grille et 10 pour le travail des machines.

Le procédé Mactear suppose que l'addition finale soit faite précisément au moment voulu, quand la réaction principale est sur le point de se terminer, de façon que le carbonate de sodium formé n'ait pas le temps de se décomposer de nouveau, grâce à l'abaissement de la tem-

pérature que produit l'introduction de matières fraîches mais inertes.

En pratique, il faut, dans cette méthode, opérer comme suit : on commence par faire tourner lentement le four, jusqu'à ce que le sulfate commence à fondre, puis on se met à la grande vitesse, jusqu'à ce que les flammes jaunes aient disparu, c'est-à-dire jusqu'à ce que la réaction principale soit terminée : alors on fait l'addition Mactear, et on laisse encore tourner rapidement cinq minutes.

Destruction des cyanures dans le four à soude. — On a reconnu, depuis longtemps, la formation des cyanures dans l'application de la méthode Leblanc : cette formation est, d'après ce que nous avons vu en étudiant l'industrie des cyanures, imputable à l'existence de composés azotés dans la houille. Nous savons que nous avons peu à nous occuper de l'influence de l'azote atmosphérique.

Quand on applique la méthode de Leblanc à la fabrication du carbonate de potassium, on peut retirer efficacement le ferrocyanure de potassium, puisqu'il devient pratiquement insoluble dans la solution saturée de carbonate : c'est même sur cette réaction qu'est fondée l'industrie des prussiates. Mais, quand il s'agit des sels de sodium, cette séparation devient impossible, et, comme nous sommes amenés à calciner la matière, les soudes chargées de ferrocyanures donnent un produit rouge et, par suite, déprécié.

Le sulfocyanure de sodium, qui peut se produire, paraît ne jouer qu'un rôle très relatif. Il n'en est pas de même du cyanure. Une partie de celui-ci se transforme bien, au contact de l'air humide, en formiate d'ammoniaque et ammoniaque :

$$NaCAz + 2H^2O = AzH^3 + H,CO,ONa;$$

une autre partie est, dans le four même, changée en

cyanate de sodium, qui, au contact de l'air humide, donne de l'ammoniaque et du carbonate de sodium, mais une partie reste indécomposée et, pendant le lessivage, agit sur le sulfure de sodium en suspension pour former du ferrocyanure de sodium, $Na^4Fe(AzC)^6$, corps qui se détruit lors de la calcination des sels de soude en donnant du carbonate de sodium et de l'oxyde de fer, et communique, par suite, au produit calciné une couleur qui le déprécie.

Tandis que nous pouvons nous débarrasser du sulfure de sodium pendant l'opération de la calcination que nous étudierons plus loin, nous ne faisons que détruire le cyanure et colorer la soude : le cyanure de sodium est donc une impureté très nuisible.

Péchiney montra, en 1877, qu'on peut détruire le cyanure de sodium par un corps oxydant, en introduisant dans le four à soude, une fois la réaction principale terminée, une petite quantité de sulfate de sodium, et faisant de suite l'extraction. Le point saillant de sa démonstration est que le cyanure ne se produit qu'à la fin de l'opération quand il n'y a plus que des traces de sulfate.

Péchiney donnait de la réaction indiquée par lui l'explication représentée par l'équation suivante :

$$Na^2SO^4 + 4CAzNa = Na^2S + 4COAzNa.$$

Pour Weldon, cette hypothèse n'était pas admissible, parce qu'il ne pouvait pas exister de cyanate dans le bain de carbonate, mélangé de sulfure de calcium, et il proposait l'équation suivante :

$$Na^2SO^4 + 2CAzNa = Na^2S + Na^2CO^3 + CO + 2Az.$$

Dans les deux cas, il y avait production de sulfure de sodium. Ce sulfure aurait dû rencontrer encore assez de carbonate de calcium pour se détruire et donner du carbonate de sodium. Or, l'expérience a montré qu'il n'en était rien.

De là est provenu le procédé Péchiney-Weldon où l'on ajoute à la cuite du sulfate de sodium et un peu de carbonate de calcium. Nous avons déjà indiqué plus haut les proportions convenables pour le mélange.

Ce procédé a soulevé beaucoup de critiques dont quelques-unes, au moins, paraissent fondées; peut-être cependant reposent-elles seulement sur l'allure spéciale des fours étudiés par les critiques, et peut-on les expliquer par les différences d'époque où la réaction est applicable.

En tout cas, la plupart des fabriques anglaises ont adopté le procédé Péchiney-Weldon, et dans les usines bien menées, ayant suivi les indications de l'inventeur, le taux des cyanures est notablement diminué.

Toutefois, il semble qu'on devrait arriver au même résultat en extrayant la cuite un peu plus tôt : peut-être aurait-on une soude plus dense et moins facile à travailler. Il y a donc là une question qui ne peut-être vidée que par les praticiens, et qui repose uniquement sur l'allure d'un atelier réellement indépendant de l'atelier de cuisson.

La soude brute. — Sans intervenir dans le travail du chimiste qui doit toujours être consulté, on peut déjà, à l'aspect du pain, avoir une idée très approximative de sa qualité.

Dans beaucoup d'usines, on prend même le poids de chaque pain de soude à titre de renseignement. Mais ce renseignement n'est qu'approximatif et il faut naturellement recourir aux indications du laboratoire.

La soude brute, si elle a été complètement extraite du four, doit peser de un à trois cinquièmes de plus que le sulfate employé : on admet en général un rendement de 157 à 163 pour 100 de sulfate.

Une bonne cuisson donne un pain qui s'extrait facilement du wagon, et présente aux surfaces exposées encore

brûlantes à l'air une teinte brun jaunâtre, et aux autres surfaces une teinte noir-brun. La cassure doit être gris ardoise clair, avec une surface très poreuse, analogue à celle de la pierre-ponce, très homogène et sans trop de fragments de charbon : elle ne doit surtout pas montrer de points noirs (excès local de charbon) ou de points blancs (excès local de calcaire). La croûte extérieure doit être adhérente.

Les pains trop noirs à la surface sont presque toujours de très mauvaise qualité : ils ne sont pas restés assez longtemps dans le four, ou n'ont pas été assez brassés : on y trouve toujours du charbon en abondance. Il peut aussi se faire que l'on ait introduit trop de charbon dans le mélange, mais cela ne se présente pas si le four était assez chaud, car le charbon disparaît : si l'on trouve plus de charbon en bas qu'en haut, c'est, généralement, que la cuite n'a pas été poussée assez loin, et était trop fluide.

Les pains qui ont à l'extérieur un aspect très dense, avec des taches rouges, sont très douteux. Il faut cependant les casser : ils sont mauvais si la teinte de la cassure est rouge ou violette. Dans ce cas la cuite a été surchauffée. Cet accident se présente surtout quand on diminue la dose de calcaire. Par contre, la soude brûle d'autant moins facilement que la quantité de charbon est moindre dans le mélange.

Soude brûlée. — D'après Hargreaves, les taches rouges de la soude brûlée proviendraient de la présence d'une modification allotropique du sulfure de sodium que le chlore ne transformerait pas en sulfate. Suivant Scheurer-Kestner, ces taches seraient dues à un disulfure de sodium, prenant naissance, à une température élevée, par l'action du sulfure de calcium sur le sulfate de sodium :

$$2CaS + Na^2SO^4 = Na^2S^2 + 2CaO + CO.$$

D'après Kolb, il s'agirait de sulfure de sodium ordi-

naire, provenant de la réaction, à température élevée, qui peut se produire dans la masse : les réactions suivantes se produiraient : le carbonate de sodium est réduit par le charbon :

$$Na^2CO^3 + C = Na^2O + 2CO;$$

la réaction peut même aller, si la température et l'excès de carbone sont suffisants, jusqu'à la production de sodium.

En tout cas, l'oxyde de sodium produit réagit sur le sulfure de calcium :

$$Na^2O + CaS = Na^2S + CaO.$$

On comprend, d'après cela, que la soude brûlée donne toujours des lessives à la fois sulfureuses et caustiques.

Cela expliquerait également pourquoi, dans le procédé Péchiney, malgré la haute température finale, on obtient peu de soude brûlée, parce qu'on emploie peu de charbon, mais qu'on en obtient cependant toujours plus qu'en faisant réagir directement un mélange riche en calcaire.

Les essais suivants, dus à Kolb, montrent comment se comporte un mélange constant ($100Na^2SO^4$, $100CaCO^3$, $55C$ quand on le chauffe pendant une heure à des températures différentes : les températures ont été portées de 900° à 1170°.

	1	2	3 FUSION de L'ARGENT	4	5	6 RAMOLLISSEMENT DU CUIVRE
Na^2CO^3	10,0	14,2	25,8	14,0	7,0	0,2
Na^2O	0,5	0,7	1,9	7,0	7,0	8,3
Na^2S	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Na^2S^2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
$Na^2S^2O^3$	0,0	0,0	0,4	0,6	0,9	1,6
Na^2SO^4	26,6	23,2	10,3	3,5	3,2	1,6

La température la plus favorable à la destruction du sulfate de sodium serait donc voisine du point de fusion de l'argent : mais il faut remarquer que la dose de carbone paraît exagérée et que l'on ne peut rien dire par suite au point de vue du sulfure de sodium. La seule conclusion possible est qu'un excès de carbone et une température trop élevée sont, quand ces deux conditions sont réunies, éminemment nuisibles.

Comme, d'après toutes les expériences, la température des fours tournants est notablement inférieure (souvent de 200°) à celles des fours à travail manuel, on comprend qu'on peut diminuer, dans le premier type de fours, la proportion de calcaire sans risquer de produire trop de sulfure. Cependant, il serait dangereux de se trop rapprocher de la quantité théorique parce qu'on ne peut jamais être sûr d'une réaction complète entre des corps non solubles.

A côté du sulfure de sodium, une soude brûlée indique toujours l'existence de sulfate. Ce dernier corps peut provenir, d'une part, de l'oxydation du sulfure de sodium, d'autre part, de la réaction du sulfure de sodium sur le carbonate de calcium, et de la transformation de ce dernier pendant le lessivage.

On observe rarement en Angleterre, plus souvent sur le continent, des *cuites blanches*. Cela se présente quand la craie est en grand excès, quand la température est trop basse.

Naturellement les cuites trop froides sont très mauvaises, d'une part, parce que la réaction n'est pas complète, d'autre part, parce que la masse est trop peu poreuse pour se laisser bien lessiver.

La soude brute des fours tournants diffère complètement, par son aspect, de celle des fours à travail manuel. Elle a une cassure très dense, peu poreuse, et d'une teinte relativement très claire.

Composition de la soude brute. — Il nous semble inutile de reproduire un grand nombre d'analyses de soude brute, reposant sur l'emploi de méthodes abandonnées : nous emprunterons à Jurisch (Ch. Ind., 1880, 441) les renseignements suivants qui se rapportent presque tous à l'usine de Muspratt à Widness : ces chiffres sont ramenés à la première décimale :

	FOURS		FOUR TOURNANT AVEC MÉLANGE MAC-TEAR 1876	
	TOURNANT juillet 1874	A TRAVAIL manuel juillet 1874	St-Rollox	Widness
Mélange	»	»	»	»
Sulfate	100	100	100	100
Calcaire	106	109	73	78
Charbon à 10 o/o de cendres	55	56	41	47,5
Chaux Mac-Tear	»	»	7	7,5
Na^2CO^3	41,6	41,8	45,8	46,2
NaCl	1,2	1,4	1,7	0,7
Na^2SO^4	1,2	2,3	4,5	0,4
Na^2SO^3	0,1	0,5	»	»
$Na^2S^2O^3$	»	0,3	1,1	0,6
SiO^2	2,4	4,1	3,1	2,7
Al^2O^3	1,1	1,5	1,0	0,8
Fe^2O^3	0,9	1,1	0,7	1,0
$CaCO^3$	11,6	6,6	5,1	9,1
CaO	5,7	5,8	1,3	1,7
CaS	29,8	31,9	31,0	33,6
MgO	»	0,3	0,3	0,4
C	4,4	3,3	7,4	3,5

Les chiffres ci-dessus sont discutables ; il semble évident que la soude brute était altérée : on ne peut guère admettre l'existence de bisulfure de sodium et d'hyposulfite dans une soude fraîche.

Cette observation faite, nous pouvons admettre qu'une bonne soude brute doit contenir environ 40 pour 100 de carbonate de sodium, vis-à-vis de quantités variables de sulfure, de carbonate de calcium et de chaux caustique. Nous y trouverons aussi du sulfate de sodium, des cyanures, de l'aluminate de sodium et des silicates.

Les éléments insolubles s'expliquent d'eux-mêmes.

CHAPITRE XIII

LA SOUDE PAR LA MÉTHODE LEBLANC (*suite*)

LESSIVAGE DE LA SOUDE BRUTE. — TRAITEMENT DES LESSIVES.

Action de l'air sur la soude brute. — Le pain de soude brute reste toujours quelque temps au magasin avant d'être soumis aux opérations subséquentes. Il subit bientôt quelques transformations, simplement sous l'action de l'air. Nous devons à Kolb (*Annales de ch. et ph.*, 1866) une étude à ce sujet. D'après ce savant l'état hygrométrique et la teneur en anhydride carbonique de l'air jouent un grand rôle. L'air pur et sec attaque fort peu, ou pas du tout, la soude brute, même à la température de 100° ; c'est à peine si le pain de soude augmente de poids.

En nous rapportant à une soude brute d'Amiens analysée par Kolb et présentant la composition suivante :

Carbonate de sodium	44,79
Silicate —	1,52
Aluminate —	1,44
Sulfate —	0,92
Chlorure —	1,85
Chaux caustique	9,68
Sulfure de calcium	29,96
Carbonate de calcium	5,93
Sesquioxyde de fer	1,21
Charbon	1,20
	98,49

nous trouvons d'après les analyses de Kolb, (*a*) quand elle a été lessivée immédiatement, (*b*) quand elle a été broyée à sec au bout d'un mois de séjour dans l'air sec et privé de gaz carbonique à la température ordinaire, (*c*) après un séjour d'un mois dans de l'air sec à 100°, (*d*) après 4 heures au rouge :

	a	*b*	*c*	*d*
	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100
Augmentation du poids.	0	0,10	0,31	8,6
Carbonate de sodium.	38,56	34,70	34,60	19,0
Hydrate de soude.	3,30	5,70	5,70	5,10
Sulfure de sodium..	0,25	0,25	0,30	0,30
Sulfate de sodium.	0,92	»	»	24,30

Ainsi, sous l'influence de l'air sec, le sulfure de calcium s'oxyde et se transforme en un composé oxygéné qui, à la température du rouge, devient du sulfate de calcium anhydre.

L'action de l'air, à haute température, est pratiquement négligeable, parce que l'on coule les pains de soude brute de façon qu'ils occupent un petit volume et que, par suite, le refroidissement est rapide ; cependant il faut en tenir compte, car, si les pains sont trop chauds, ou trop serrés en magasin, la rétrogradation peut entrer en ligne de compte.

Une soude trop cuite et coulée à l'air, laisse brûler une partie de son carbone, ou, comme le mélange n'est pas homogène, une partie de son soufre ; le fer, à l'état de protoxyde ou de monosulfure, s'oxyde et la masse se colore en rouge ; en même temps, le soufre s'oxyde ; par suite, l'on doit ménager le refroidissement à l'abri de l'air, c'est-à-dire couler à la plus basse température possible, pour qu'une couche solidifiée s'oppose à la réaction de l'air sur la masse restée fluide. La conser-

vation de la soude brute coulée va donc d'accord avec la formation d'une bonne soude brute.

Si l'action de l'humidité n'intervient pas, le gaz carbonique n'agit pour ainsi dire pas sur la soude brute ; mais, dans une atmosphère humide et contenant du gaz carbonique, l'échantillon *a* absorba 32 pour 100 de son poids, en dégageant de l'hydrogène sulfuré et donna une solution jaune, ayant pour composition :

Na^2CO^3..	32,50
Na^2O.	0,00
Na^2S..	6,05
Na^2S^2.	4,12

L'air saturé d'humidité et chargé de gaz carbonique agit d'une façon différente. Dans les essais de Kolb, 100 grammes avaient gagné, à 15°, en un mois, $57^{gr},4$; la solution avait pour composition :

Na^2CO^3..	28,70
Na^2O.	6,92
Na^2S..	0,30
Na^2SO^4.	6,27
$Na^2S^2O^3$..	traces

Il y avait donc eu oxydation, comme au rouge : d'après Kolb l'hyposulfite viendrait directement de l'oxydation du sulfure de sodium.

Le fer qui existe parfois à la dose de 3 pour 100 dans la soude brute, devient, d'après Kolb (?) dans l'air humide, une cause d'affaiblissement de la soude brute. L'oxyde s'hydrate d'abord, puis en présence de sulfure de calcium, se transforme en monosulfure FeS : celui-ci s'oxyde, se transforme d'abord en sulfate ferreux, $FeSO^4$, puis en sulfate ferrique basique, lequel en présence de l'hydrate de chaux et du monosulfure de calcium, régénère le monosulfure et le sesquioxyde hydraté, en donnant du sulfate de calcium ; lequel au lessivage réagit

les quantitées d'eau employées, mais croît avec la température de l'eau et la durée de la digestion.

2° La proportion de sulfure de sodium varie également peu avec la quantité d'eau, mais croît très rapidement avec la température et avec la durée de la digestion.

3° Les quantités formées de soude caustique et de sulfure de sodium ne semblent pas avoir une relation directe : le sulfure de sodium paraît surtout formé aux dépens du carbonate.

Pour étudier la formation du sulfure de sodium, Kolb a fait des expériences directes sur le sulfure de calcium pur, soit seul, soit en présence de carbonate de sodium, de soude caustique et de chaux.

Le sulfure de calcium est à peine soluble dans l'eau : d'après Kolb, 1 litre d'eau en dissout en 48 heures.

à 10°	18°	40°	60°	90°	100° (pendant 2 heures).
0gr,15	0gr,23	0gr,30	0gr,48	0gr,33	0gr,27

Le chlorure de sodium diminue encore la solubilité : en présence de 5 grammes NaCl, elle devient :

à 10°	40°	60°
0gr,07	0gr,18	0gr,42 par litre.

Par contre, le sulfate de sodium donne une augmentation sensible.

L'eau de chaux ne produit aucune variation.

Une solution de soude caustique (3gr par, 15 Na^2O litre) ne prend que des traces de soufre au sulfure de calcium, soit à 10° soit à 100° : il en est encore de même si la solution contient 79 grammes Na^2O par litre. Toutefois, si le contact de ces solutions fortes se prolonge longtemps, 48 heures par exemple, aux températures de 40° à 100°, on voit apparaître du sulfure de sodium, d'après la réaction :

$$CaS + 2NaOH = Ca(OH)^2 + Na^2S$$

qui devient d'autant plus complète que la solution est plus concentrée.

Inversement, la chaux n'agit pas sur le sulfure de sodium.

Une solution saturée de carbonate de sodium est presque sans action sur le sulfure de calcium : mais la décomposition est d'autant plus complète que la solution est plus étendue, la température plus élevée, et la digestion plus prolongée : la présence d'un peu de soude ou de chaux caustique ralentit notablement cette réaction.

C'est ce que montre le tableau suivant :

Un excès de soude brute est traité par 1 litre d'eau, contenant			Sur 100 parties de Na^2CO^3, il y en a..... transformées en sulfure, après une digestion de			
Na^2CO^3	Na^2O	CaO	6 heures à 15°	48 heures à 15°	48 heures à 60°	2 heures à l'ébullition
gr.	gr.	gr.				
37	»	»	4,75	21,5	32,5	»
37	»	5	1,19	9,2	22,4	»
80	»	»	1,25	6,1	17,0	»
80	»	5	0,71	1,3	14,0	»
80	5	»	0,68	1,1	11,2	»
130	»	»	0,51	2,4	»	3,2
130	»	10	traces	0,9	»	3,1
285	»	»	0,20	1,8	4.8	»
285	10	»	traces	1,1	3.4	»
285	»	10	traces	0,9	3,1	»

Ainsi, pour obtenir un sel aussi peu caustique et sulfuré que possible, le fabricant de soude doit lessiver la soude brute le plus vite possible, avec le moins d'eau possible et à la plus basse température : ce sont malheureusement jusqu'ici, des exigences inconciliables dans la pratique.

L'eau même finit après un long contact, par hydrolyser le sulfure de calcium :

$$2CaS + 2H^2O = Ca(HS)^2 + Ca(OH)^2,$$

bacs où la solution est déjà forte, en employant la soude encore chaude, deux jours après sa fabrication.

L'ancien appareil de lessivage était calqué sur le type employé par Clément-Desormes. Il consistait en une série de 12 à 15 bacs en tôle disposés en escalier, et dont chacun était muni d'un tube partant du fond et aboutissant au-dessus du bac immédiatement inférieur. La soude brute concassée grossièrement était suspendue dans des paniers perforés et munis d'anses au sein du liquide. De la sorte, la solution enrichie par son contact avec les matières solides tombait au fond et n'empêchait pas la diffusion de se produire. Les paniers étaient suspendus à une tringle en fer de façon que la soude fut entièrement plongée dans le liquide, mais restaient à une certaine distance du fond. Chaque bac recevait deux ou quatre paniers. L'eau nécessaire à la dissolution arrivait dans le bac supérieur, s'y enrichissait et passait par le tube d'écoulement à la surface du bac suivant, et ainsi de suite.

Inversement les paniers chargés de 25 à 50 kilogrammes de soude brute étaient d'abord plongés dans le bac le moins élevé; au bout de quelque temps (28 à 30 minutes), on les faisait passer dans le précédent et ainsi de suite; enfin à la sortie du bac alimenté par de l'eau, on les laissait égoutter dans celui-ci avant d'aller les jeter au tas de charrées épuisées. Ainsi les solutions riches étaient en contact avec la soude neuve et l'eau avec la masse presque épuisée ; le travail se faisait donc méthodiquement. Nous avons montré dans le premier volume, à propos de la fabrication du salpêtre, les règles de cet épuisement méthodique. Une conduite de vapeur courait le long de la batterie et permettait d'échauffer les liquides à mesure qu'ils se concentraient.

Ainsi, quand la batterie contenait 15 bacs, un cycle d'opérations durait 8 heures. A chaque changement de

bac on laissait les paniers s'égoutter sur un plan incliné, puis on les plongeait dans le bac immédiatement supérieur. On faisait couler sur chaque panier nouvellement introduit le double de son volume d'eau.

Les liqueurs obtenues étaient très troubles. Il fallait les laisser déposer dans des bacs de clarification.

L'appareil de Clément-Desormes a finalement disparu des usines françaises et allemandes vers 1862. Il donnait bien des solutions très concentrées, mais au prix d'une main d'œuvre coûteuse ; de plus, par suite des nombreux mouvements imprimés aux paniers, la matière se tassait fortement, surtout au moment où on l'extrayait du liquide ; on obtenait donc des solutions très troubles, et qui remplissaient de dépôts les bacs de lavage. Une fois la matière tassée, l'épuisement se faisait très mal. Pour un travail journalier de 3500 kilogrammes de soude brute, il fallait 160 à 170 paniers et deux équipes de 4 ouvriers.

Pour préparer une soude traitable par cette méthode, il fallait un produit très dense : on l'obtenait en employant moins de charbon que par le procédé anglais : aussi les anciennes soudes brutes françaises étaient d'une teinte plus claire et d'une texture plus serrée.

Le procédé actuel, qui porte généralement le nom de procédé Shanks, bien qu'il paraisse dû au Pr Buff et à l'ingénieur Dunlop de l'usine Tennant, est beaucoup plus rationnel, moins coûteux et donne un épuisement plus complet. Il ne s'est cependant répandu que lentement, car établi chez Tennant vers 1843, d'après Muspratt et universellement employé en 1860 en Angleterre, il n'avait pas encore détrôné l'ancienne méthode sur le continent en 1877.

Dans ce procédé de lessivage, on retrouve encore le mouvement de haut en bas des liquides à travers la masse à épuiser et la circulation méthodique, depuis les

parties les plus épuisées jusqu'à la soude fraîche, mais la masse à lessiver reste en place dans chaque compartiment, et est, jusqu'à la fin, plongée dans un liquide : aussi garde-t-elle beaucoup plus longtemps sa porosité ; même lorsque les morceaux se sont enfin désagrégés, et se sont transformés en une poudre grossière, il ne se produit pas un tassement comparable à celui qui existait dans les paniers de Clément-Desormes : aussi l'épuisement est-il beaucoup plus régulier dans chaque tranche horizontale et le liquide plus clair.

La loi de l'épuisement n'est pas la même que dans le cas étudié à propos du lavage méthodique du salpêtre (voir tome I) qui répond plutôt au cas d'une macération méthodique.

Si nous conservons aux lettres leurs attributions, c'est-à-dire si nous appelons a le poids de matières inertes, existant dans un volume élémentaire, V le volume du liquide passant dans l'unité de temps, σ le taux de matières solubles existant dans l'unité de matières inertes, φ un coefficient à déterminer par expérience, s le taux de matières solubles existant sans l'unité de volume de liquide en circulation, nous déduisons du principe de l diffusion :

$$-\,a d\sigma = \varphi V dt(\sigma - s).$$

Mais d'autre part, le poids $a\sigma$ de matières soluble s'est trouvé, à une perte donnée près que l'on abandon dans les *charrées*, dans le liquide qui va passer sur tranche ; on a donc :

$$a\sigma(1 - \lambda) = Vs.$$

La relation devient donc

$$-\,a d\sigma = \varphi V dt\sigma\left[1 - \frac{a(1-\lambda)}{V}\right] = \varphi dt\sigma[V - a(1 -$$

d'où $$\log_{12} \frac{\sigma}{\sigma_0} = -\,\varphi \frac{Vt}{a} + \varphi t(1 - \lambda).$$

C'est-à-dire que le temps croissant en progression arithmétique, la richesse du résidu insoluble décroît en progression géométrique ou, ce qui revient au même, si l'on considère des couches dont la profondeur croît en progression arithmétique, leur richesse croît en progression géométrique jusqu'à devenir égale à la richesse initiale.

On déterminera d'ailleurs le volume d'eau à employer et le volume recueilli par les formules déjà employées.

Il est clair que la suppression des manipulations intermédiaires des matières insolubles procure en outre une notable économie de main-d'œuvre. Il suffit d'un homme par poste pour surveiller la marche d'un lessivoir recevant en 24 heures 30 000 à 36 000 kilogrammes de soude brute, abstraction faite, naturellement, de la main-d'œuvre pour la vidange et le remplissage qui occupe cinq hommes.

Il convient aussi de noter que les produits étant toujours couverts de liquide, l'oxydation du sulfure de calcium est très lente, ce qui réduit d'autant les pertes en soude utile.

L'appareil de lessivage (fig. 62) consiste généralement en un grand bac en tôle, divisé en six compartiments par des cloisons transversales. On peut admettre que chaque compartiment capable de recevoir 20 pains de soude brute, correspondant chacun à 150 kilogrammes de sulfate, a pour dimensions 2,15 × 2,15 × 1,50, et que la charge d'un compartiment n'est renouvelée que toutes les 48 heures : ainsi un appareil de ces dimensions correspond, au plus, à la production de deux des fours anglais que nous avons envisagés. On peut évidemment augmenter les dimen-



Fig. 62. — Lessivoir Shanks.

sions des compartiments, surtout en surface, mais une exagération pourrait conduire à de mauvais résultats, à moins que les ouvriers apportent un soin méticuleux à la régularité du changement. Une hauteur de $1^m,75$ à $1^m,80$ paraît être le maximum à adopter pour ne pas risquer d'avoir trop de résistance à la filtration. Il est d'ailleurs toujours bon de prévoir largement les dimensions du lessivoir.

Ces grands lessivoirs sont en tôle de 8 à 10 millimètres, et consolidés par des cornières ; le fond est légèrement incliné vers les tuyaux d'écoulement (4 centimètres par mètre) pour empêcher la formation trop rapide de dépôts. Des fers à I horizontaux supportent un faux-fond en tôle, formé de lames telles qu'un seul homme puisse les soulever, ayant d'habitude 10 millimètres d'épaisseur et percées de trous de 6 millimètres de diamètre, espacés de 75 à 100 millimètres de centre en centre.

Pour déterminer la circulation des liquides, on dispose dans chaque case deux tubes verticaux en fonte, de 100 millimètres de diamètre intérieur, dont la partie inférieure est raccordée par une partie conique tournée, avec un tube plus large formant leur prolongement. Des soupapes coniques munies d'un manche permettent d'ouvrir ou de fermer ces tubes.

Les tubes portant sur le schéma les lettres *e e* partent du faux-fond et mettent celui-ci en communication avec le haut du compartiment suivant. Ils servent donc à déterminer le mouvement méthodique du liquide, tant que le bac considéré est intercalé dans la série.

Les tubes *ff* partant de la partie la plus basse du bac, et aboutissant, au-dessus de la soupape, à une tubulure fixée sur la face antérieure du bac, servent à la vidange : la tubulure est prolongée extérieurement par un coude tournant, qui permet de régler le niveau dans le der-

nier bac et de déverser son contenu par trop plein dans un collecteur extérieur.

Chaque case est, en outre, munie d'un robinet de vidange, pour éliminer les liquides de la case épuisée, et enfin une tuyauterie supérieure permet d'amener de l'eau tiède à la case contenant les produits devant sortir de circulation.

Avant de mettre une case en travail, on commence par établir, en dessus du faux-fond, une surface filtrante formée par un lit de mâchefer, bien criblé, de la grosseur du poing, sur une hauteur de 75 millimètres, que l'on recouvre d'une couche aussi unie que possible de mâchefer plus fin. Là dessus, les ouvriers munis de moufles en cuir, pour protéger leurs mains contre le tranchant des fragments de soude, déposent régulièrement la soude brute, en prenant soin qu'aucun fragment ne dépasse plus tard la surface du liquide, et égalisent à coups de pilon la surface supérieure. Dès lors le compartiment est prêt à entrer dans le travail courant.

Généralement, on retire un compartiment de la série quand il ne donne plus que des liquides à 1/3° B (0,3° B). A ce moment, les lessives contiennent plus de sulfure que de carbonate de sodium.

Le compartiment qui devient alors compartiment de tête reçoit de l'eau échauffée à 30 à 35° C en été, 35° à 37° en hiver. Les liquides refoulés de compartiment en compartiment affluent dans celui qui est nouvellement chargé et se réchauffent sur le parcours, d'une part, à cause de la température de la soude fraîche, d'autre part, à cause de l'hydratation du carbonate de sodium, et de la chaux caustique, si bien que le liquide du compartiment dernièrement chargé atteint 58° à 60°.

Quand ce dernier est plein, on détermine la densité de la solution ; si elle atteint 27° B (23° D) on laisse couler les liquides, sinon, on prolonge la digestion,

en arrêtant l'arrivée d'eau : le plus souvent, cet arrêt est très court, quand on emploie un bac à 6 compartiments.

Quand la liqueur a atteint 27° B, malgré les apports d'eau fraîche dans le compartiment en épuisement, le titre final s'élève à 30°-31° B. On active l'écoulement pour éviter un contact trop prolongé. Bientôt le titre final s'abaisse, et, quand il est tombé à 25° B, on arrête l'écoulement. En bonne marche, le compartiment de tête est alors épuisé, on le vide, on le charge de nouveau, et l'on en fait le compartiment aux liqueurs fortes, après un nettoyage complet du faux-fond.

D'après cette description, l'ouvrier doit surveiller : 1° la température de l'eau entrant et des lessives fortes ; 2° la richesse de ces dernières; 3° l'épuisement des charrées. Un œil exercé peut résoudre cette dernière question sans l'intervention d'un chimiste : la matière épuisée doit former un produit homogène ni boueux ni grenu, de couleur gris bleu ou gris noir ; on ne doit y rencontrer que de très petits fragments de la grosseur d'un pois au maximum, se laissant facilement écraser, sinon la masse est mal épuisée.

Les soudes brutes des fours tournants exigent un travail un peu différent, parce qu'elles sont plus difficiles à épuiser, même après une addition finale de chaux caustique et de mâchefer dans le four tournant. Il faut recourir à une injection de vapeur. Pour cela chaque case peut recevoir, à deux angles diagonalement opposés, deux jets de vapeur à environ 45 à 50 centimètres de la surface libre. On ne fait cette injection que dans le compartiment aux lessives fortes dont on porte la température à 60°-65°, pour hâter l'épuisement, et faire gonfler les fragments de soude brute.

Jurish a donné, faisant suite à ses analyses de soude brute, les analyses suivantes de lessives. (Chem. Ind.,

1880, p. 441) : les chiffres indiquent des grammes par litre.

	SOUDE DE FOUR TOURNANT ANCIEN PROCÉDÉ CHEZ MUSPRATT Décembre 1879 à Mars 1880		
	Moyenne	Maximum	Minimum
Na^2O total	188,0	198,4	168,9
Na^2O sous forme de Na^2CO^3	147,9	161,2	131,7
Na^2O — NaOH	40,0	47,7	37,2
Na^2CO^3	252,9	275,6	225,2
NaOH	51,7	61,6	48,0
NaCl	10,7	15,5	6,3
Na^2SO^4	2,8	3,8	1,9
Na^2SO^3	0,3	0,5	0,1
$Na^2S^2O^3$	1,3	2,1	1,0
Na^2S	4,1	5,0	2,9
S total, calculé comme Na^2SO^4	13,0	14,7	10,7
Na^4FeCy^6	0,8	1,0	0,5
SiO^2 — Al^2O^3 — Fe^2O^3	4,7	5,6	3,8

	MUSPRATT FOUR TOURNANT Mactear Janvier 1880	MUSPRATT FOUR A MAIN Mars 1880	RUNCORN FOUR TOURNANT Pechiney Septembre 1879	RUNCORN FOUR TOURNANT Pechiney-Weldon Avril-mai 1880
Na^2SO^3	0,16	0,38	»	»
$Na^2S^2O^3$	0,67	1,08	1,49	1,03
Na^2S	2,05	1,36	1,43	2,17
Na^2SO^4 calculé	6,84	10,89	9,46	9,43
— trouvé	6,78	10,87	9,23	9,44
Na^4FeCy^6	0,36	0,15	0,22	0,22
SiO^2 — Al^2O^3 — Fe^2O^3	2,37	2,73	?	?

Purification des lessives. — Les lessives plus ou moins troubles sont d'abord envoyées dans un bac de décantation ; elles circulent lentement et en zig-zag en

déposant les impuretés en suspension, puis sont soumises à un traitement destiné à les purifier chimiquement.

Parmi les impuretés à éliminer figure, au premier rang, le fer sous différentes formes : ce corps communique à la soude une couleur jaune ou rouge. Si on l'élimine, on obtient de premier jet des cristaux de carbonate, ou un *sel de soude* blanc sans recourir au travail coûteux de l'évaporation et de la redissolution. Il suffit de quelques millièmes de fer pour colorer le *sel de soude.*

Le fer existe sous forme de sulfure double de fer et de sodium et sous forme de ferrocyanure de sodium et peut-être, d'après Hurter, sous forme de carbonate de protoxyde dans les lessives qui ont été débarrassées de sulfure de sodium par oxydation, ou par l'oxyde de zinc, etc., puis traitées par le gaz carbonique.

La plus grande partie du fer est sous forme de sulfure double noir, qui reste très longtemps en suspension ou en dissolution dans les lessives et, après concentration, les colore en vert ou en brun. Quelques millionnièmes suffisent pour teinter les lessives. La solubilité réelle ou apparente de ce sulfosel paraît augmenter avec la concentration. Une addition d'eau provoque la formation d'un dépôt noir : le refroidissement concourt aussi à la production d'un tel dépôt. Le chlorure et le sulfate de sodium précipitent le sulfure double; aussi les lessives riches en sel marin sont rarement colorées.

Les soudes brûlées, très riches en soufre, donnent beaucoup de sulfure double qui colore les lessives en vert trouble : mais les meilleures soudes brutes elles-mêmes ne sont jamais exemptes de sulfure de sodium et, par suite, de sulfure de fer. Si on évapore les lessives directement et qu'on les calcine, le sulfure se transforme en sesquioxyde et communique une coloration jaune au sel de soude, donnant ce qu'on appelait dans le commerce *soude seconde,* et qui constituait le produit principal des

usines de Newcastle ; ce produit est d'une vente difficile depuis qu'on s'est habitué à la blancheur de la soude par l'ammoniaque.

Dans la plupart des usines, on élimine la plus grande partie du fer avant de travailler les lessives : pour cela on se débarrasse, par divers procédés, du sulfure de sodium dont la présence est nécessaire pour maintenir dans les liqueurs le sulfure de fer. Dès que le sulfure double est détruit, le sulfure de fer se précipite plus ou moins altéré et peut être éliminé.

On recourt dans ce but soit à la *carbonatation* des lessives, soit à l'*oxydation*, parfois on combine les deux méthodes : on peut aussi recourir à la précipitation par des oxydes métalliques.

Carbonatation des lessives brutes. — Dans la pratique, on emploie toujours du gaz carbonique plus ou moins dilué provenant soit de fours à chaux, soit même des foyers de l'usine : cette dernière provenance n'est pas à conseiller, parce que les gaz des foyers contiennent toujours une proportion notable d'anhydride sulfureux. Au reste ces gaz ne contiennent guère que 5 à 10 pour 100 de CO^2, tandis que ceux d'un bon four à chaux en contiennent de 25 à 32 pour 100.

On ne peut pas faire la carbonatation des lessives dans des tours à coke traversées par les gaz, parce que ces tours seraient rapidement obstruées par des dépôts. Quelquefois, on emploie des tours cylindriques en tôle de 5 à 10 mètres de hauteur dans lesquelles sont suspendus des chaînes ou des câbles en fer sur lesquelles ruissellent les lessives. Cette disposition a le grand avantage de ne pas gêner le tirage et d'exposer les liquides en couches très minces à l'action des gaz : de plus, il suffit de secouer les câbles ou les chaînes pour détacher les incrustations.

La carbonatation par les gaz d'un foyer contribue à la

concentration, mais souille les lessives de cendres et de suie.

Le plus souvent les gaz traversent la tour dans le même sens que le liquide. La pratique a, en effet, montré que, dans ce cas, la formation de précipités est plus lente et qu'ils sont entraînés plus facilement par les liquides.

D'autres fois, on refoule les gaz à travers la masse liquide ; ainsi que nous l'avons vu, c'est un procédé coûteux et qui utilise mal les gaz carboniques à moins qu'on ne recoure à une batterie méthodique. Les réservoirs à liquide sont alors clos et servent de monte-jus pour envoyer les lessives carbonatées dans les bacs de décantation.

On prolonge la durée de la carbonatation jusqu'à ce que la soude caustique ait disparu et que le sulfure de sodium soit décomposé. A mesure que celui-ci se transforme en carbonate de sodium, le sulfure de fer se précipite. Il se produit en même temps d'autres phénomènes de précipitation. L'aluminate et le silicilate de sodium sont en grande partie décomposés et abandonnent à l'état solide l'alumine et la silice, soit libres soit combinées. C'est ainsi que Stroof a précipité des lessives brutes le sel $2Na^2SiO^3,Al^4Si^3O^{12},6H^2O$, et en concentrant les lessives carbonatées à 30° B un autre sel $2Na^2SiO^3,2Al^2SiO^5,3H^2O$. Scheurer-Kestner a trouvé, dans les dépôts des lessives carbonatées le corps $Al^4Si^3O^{12},6H^2O$. Rammelsberg signale, dans les dépôts, la *Gay-Lussite*, $Na^2CO^3,CaCO^3,5Aq$ et un silico - carbonate :

$$Na^{18}Ca^6Al^2(Si,C)^{21}O^{63} + 30Aq.$$

Le silicate de sodium se décompose beaucoup moins facilement que l'aluminate, et il en reste une quantité notable dans les lessives à moins qu'il n'y ait assez d'alumine pour constituer un silico-aluminate. Aussi prend-on parfois la précaution d'ajouter de l'alumine hydratée ou de la bauxite en quantité convenable.

Quand on emploie pour la carbonatation les gaz des foyers, riches en oxygène, une partie du sulfure de sodium est transformée en hyposulfite, lequel donnera plus tard du sulfate de sodium aux dépens du titre alcalimétrique.

Oxydation des lessives brutes. — Au lieu de décomposer le sulfure de sodium par le gaz carbonique, Gossage proposa de l'oxyder : ce procédé est généralement employé pour les lessives destinées à la production de soude caustique ; on le combine parfois à la carbonatation.

Le plus souvent, l'oxydation s'opère dans une tour à coke en tôle où l'on fait ruisseler la lessive : la partie supérieure de la tour communique avec une cheminée à fort tirage, ou bien avec un puissant aspirateur : à la partie inférieure sont ménagés, sur tout le pourtour, des orifices pour l'accès de l'air. Le sulfure de sodium s'oxyde peu à peu, en se transformant en hyposulfite, et même en sulfite, et le sulfure de fer, devenu insoluble, se précipite. Il est bon de faire l'oxydation à chaud, et sur des liqueurs assez concentrés (25° à 29° B). Le plus souvent, un seul passage dans la tour n'est pas suffisant pour détruire tout le sulfure de sodium : il faut faire remonter les lessives au-dessus de la tour et les oxyder de nouveau, jusqu'à ce qu'elles soient devenues incolores et ne réagissent plus sur du papier à l'acétate de plomb. Une tour de 9 mètres de hauteur et de $2^{m},40$ de diamètre suffit pour une production journalière de 7 à 8 tonnes de sel de soude.

Au lieu d'oxyder dans une tour, on peut adopter le procédé de Hargreaves et employer de l'air comprimé que l'on divise en bulles par un faux-fond perforé. On emploie dans ce cas un cylindre en tôle ayant $1^{m},75$ à 2 mètres de hauteur et environ autant de diamètre qui est rempli à moitié par les lessives. Au centre se trouve

(fig. 63) un tube de 8 à 9 centimètres de diamètre, aboutissant sous le faux-fond et percé de 3 longues fenêtres par lesquelles s'échappe l'air entraîné par un éjecteur à vapeur. Les bulles d'air divisées par les trous du faux-fond brassent fortement le liquide. Une opération dure généralement cinq heures. Au bout de ce temps, tout le sulfure de sodium est transformé en sulfite et hyposulfite, et, par suite, le sulfure de fer est précipité.

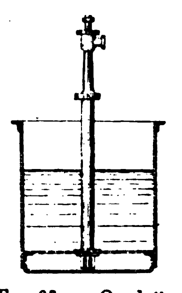


Fig. 63. — Oxydation des lessives.

Jurish donne le résultat suivant d'une oxydation pratiquée sur des *lessives rouges* (voir plus loin) : il donne, à titre de comparaison, la composition des lessives brutes et des lessives caustifiées :

	UN LITRE CONTIENT			
	LESSIVE brute	LESSIVE rouge	LESSIVE rouge oxydée	LESSIVE rouge caustifiée
	gr.	gr.	gr.	gr.
Na^2O total.	191,3	189,6	158,8	116,4
Na^2O sous forme de Na^2CO^3.	149,3	106,3	81,4	14,4
— NaOH. .	42,0	83,3	77,4	102,4
Na^2CO^3.	255,4	181,8	139,2	24,7
NaOH.	54,2	107,5	99,8	132,1
NaCl.	9,7	26,4	19,5	12,7
Na^2SO^4.	2,9	11,8	9,1	7,2
Na^2SO^3.	0,3	5,6	1,1	2,4
$Na^2S^2O^3$	1,4	6,1	9,7	2,9
Na^2S.	4,2	8,4	2,3	2,5
Na^4FeCy^6.	0,7	2,3	1,5	0,8
SiO^2,Al^2O^3,Fe^2O^3. . . .	5,1	6,7	4,6	1,0
Poids spécifique.	1,279	1,290	1,235	1,170

Pauli a montré qu'on active beaucoup l'oxydation et qu'on la rend plus complète en ajoutant dans la lessive

un peu de chlorure de manganèse, environ 1 gramme par litre, et opérant vers 50° à 60°. L'oxyde de manganèse formé agit comme véhicule d'oxygène, et se régénère indéfiniment. Tant que l'oxydation n'est pas terminée, on ne trouve que du protoxyde de manganèse hydraté $Mn(OH)^2$; la coloration brune ou noire du précipité indique la fin de l'opération. On laisse déposer les corps en suspension et on décante le liquide clair, que l'on remplace par de nouvelles lessives sulfurées, sans avoir à réajouter de sel manganeux, jusqu'à ce que le volume du précipité devienne trop gênant. D'après Scheurer-Kestner, le procédé de Pauli diminue d'un tiers la durée de l'opération. Scheurer-Kestner conseille de chauffer les lessives à 75° : il a trouvé que l'oxydation va jusqu'à la formation de sulfate de sodium. Jurish a trouvé que l'oxydation est trois fois plus rapide que sans maganèse, et que la même quantité de manganèse peut servir trente ou quarante fois.

Désulfuration par les oxydes métalliques. — On a employé, presque dès les débuts de la méthode Leblanc, l'oxyde de zinc hydraté ou le carbonate de zinc pour désulfurer les lessives :

$$Zn(OH)^2 + Na^2S = ZnS + 2NaOH.$$

On prépare l'oxyde de zinc en précipitant du chlorure de zinc par la chaux. Le précipité de sulfure de zinc est lavé et redissous dans l'acide chlorhydrique, et le chlorure est traité comme ci-dessus.

Parnell a préconisé l'emploi du zinc métallique : mais il semble que, par lui-même, le métal est sans action et que la désulfuration n'est produite que par l'oxyde de zinc dissous par la soude caustique.

On a également employé l'oxyde de plomb, soit seul, soit dissous dans une lessive de soude : mais la régénération est beaucoup plus difficile que celle du zinc.

sives ; quand on emploie les fours tournants on emploie souvent deux chaudières contiguës, pouvant chacune être isolée pendant l'opération de la vidange, au moyen d'un registre.

Les chaudières sont établies avec de la tôle de 10 millimètres d'épaisseur, rivées à couvre-joints extérieurs et avec des rivets à tête fraisée ou en goutte de suif, les joints sont de plus dirigés d'arrière en avant, de façon que rien ne s'oppose au mouvement des outils.

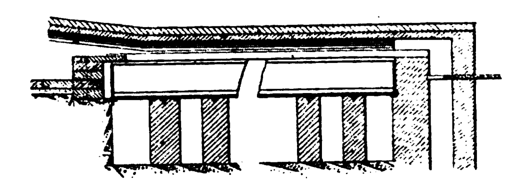


Fig. 64. — Four anglais pour la concentration des lessives (coupe longitudinale).

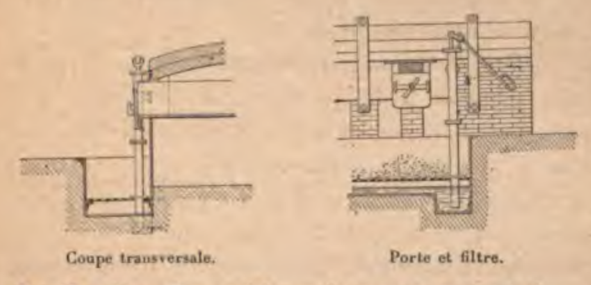
Les chaudières ont la même section transversale que les fours. Elles sont généralement pourvues de trois portes de travail, leur longueur dépasse rarement 6 mètres. Étant du type réverbère, elles sont recouvertes par une voûte en maçonnerie de 225 millimètres, qui repose sur une cornière. Aux coins sont établis des piliers en maçonnerie qui contrebutent les voûtes et consolident les cornières.

La tête de la chaudière est généralement protégée par un prolongement de l'autel, et on laisse le plus souvent un intervalle entre la tôle de la chaudière et la maçonnerie de l'autel, pour protéger celle-là contre une surchauffe exagérée. Le restant de la chaudière ne peut être brûlé, puisque la tôle, en partie mouillée, est en contact avec l'air extérieur.

La tôle du fond de la chaudière repose sur des murettes en maçonnerie, laissant un libre accès à l'air extérieur,

au moins du côté opposé au filtre à sel dont il sera question plus loin.

Sur une des faces longitudinales de la chaudière, on ménage des portes de vidange, généralement au nombre de 2 ou 3 (fig. 65 et 66), encadrées par une cornière de 8 à 15 centimètres de côté. Sur cet encadrement, vient s'appuyer une porte en tôle maintenue par des crampons ou une vis de pression, et consolidée par une bordure en fer plat et obturée par une garniture en argile ou en chaux, faisant joint.



Coupe transversale. Porte et filtre.

Fig. 65 et 66. — Four anglais pour la concentration des lessives.

La porte n'occupe d'ailleurs pas la hauteur totale de la garniture et laisse le passage libre à un rabot, pour briser les incrustations qui se forment à la surface de la liqueur.

Pendant l'évaporation, le carbonate de sodium, plus ou moins impur, appelé *sel de soude carbonaté*, se précipite d'abord, puis, ainsi que nous le verrons, on obtient des sels de plus en plus impurs, de plus en plus caustiques.

En avant du four à évaporer, se trouve un filtre à sels (*draïner*), formé par une tôle de 8 millimètres d'épaisseur, pourvu d'un faux-fond percé de trous de 3 à 5 millimètres de diamètre, et aboutissant à un petit puisard qui alimente une pompe à eaux-mères en fonte.

La travail, dans ce genre de fours, se fait de la façon suivante : les portes sont fermées hermétiquement par l'interposition d'une couche d'argile ou de chaux grasse entre le cadre et la plaque de fermeture et la pression de la vis de serrage assure le joint. La lessive alors étant introduite dans le four, on laisse l'évaporation se produire sous l'action des gaz chauds du four et grâce au tirage.

Bientôt le liquide arrive à l'ébullition, et une vaporisation rapide se produit, les vapeurs sont d'ailleurs entraînées par les gaz du four, et par suite de la vaporisation ne se trouve pas gênée, puisque les gaz chauds se renouvellent incessamment.

Un des inconvénients de ce genre de four, réside précisément dans un tirage exagéré qui entraîne à l'état de poussières les particules salines contenues dans les gouttelettes projetées et amenées dans ce courant à l'état de poussières. On peut, il est vrai, retenir ces poussières en faisant passer les gaz dans une tour où les liquides à évaporer se réchauffent, ou bien dans les tours de carbonatation. Cependant, d'après ce que nous avons vu au sujet de la condensation des poussières, le procédé est bien imparfait.

Ce procédé est certainement économique en principe, mais il entraîne aussi de graves inconvénients ; il est clair que l'anhydride sulfureux existant dans les gaz de la combustion et qui n'a pas été fixé dans le four à soude tend à être absorbé dans le four d'évaporation. Il ne faut cependant pas exagérer cette objection, car il y a un manteau de vapeurs entre le courant gazeux et le liquide à évaporer, et une grande partie de l'évaporation se produit par le rayonnement de la voûte, par suite sans contact direct du liquide avec le gaz. D'après une expérience de Weldon, on perdrait ainsi 2 pour 100 au maximum de la soude active.

Quand on emploie ce procédé, on remplit la chau-

dière jusqu'aux bords, et on maintient le niveau du liquide plus ou moins longtemps, suivant qu'on veut extraire le sel toutes les 24 heures ou à plus longs intervalles ; on fixe le travail, sous ce rapport, d'après les produits que l'on veut obtenir. Naturellement l'ébullition la plus vive se produit au voisinage de l'entrée des gaz, et c'est là aussi que se produit la plus rapide précipitation de sels. L'ouvrier n'a, pendant la concentration, qu'à déplacer les sels déposés avec un rabot, pour les étaler sur le fond de la chaudière, afin de faciliter l'évaporation sur toute la surface.

On s'arrête quand la matière a acquis une consistance pâteuse, après avoir pris la précaution de briser et de noyer les croûtes formées à la surface. On dégage alors les portes de travail et on laisse d'abord écouler, sur le filtre, les eaux mères qui restent dans le four d'évaporation, puis on ouvre complétement les portes et on fait tomber le contenu du four, aussi rapidement que possible, sur le filtre. On referme le four et on remet en route une autre opération. Quand deux fours sont conjugués, comme avec les appareils tournants, on évite la formation de croûtes en invertissant le courant.

Quand on peut ainsi invertir les courants, au moment de la vidange, les chaudières d'évaporation durent plusieurs années.

Le sel qu'on obtient par ce procédé, consiste essentiellement en carbonate de sodium monohydraté, contenant du chlorure et du sulfate, mais aussi souillé par des eaux-mères colorées en rouge par des matières organiques et du sulfure de fer. Les eaux mères, appelées *eaux rouges*, sont plus chargées des mêmes impuretés, et contiennent plus de soude caustique que de carbonate. Nous verrons plus loin leur utilisation.

Lunge donne l'analyse suivante d'eaux rouges provenant d'un appareil de ce genre :

La précipitation du carbonate de sodium, d'abord influencée par le sulfate, est représentée d'abord par une ligne ascendante qui reste ensuite longtemps horizontale quand il y a peu de sulfate ; par contre la ligne tombe rapidement dès que le sel marin et la soude exercent leur action.

Si le sel de soude est fabriqué avec du sulfate exempt de sel marin, les premiers sels précipités sont moins riches en carbonate que les suivants. Si, au contraire, le sulfate contient beaucoup de sel, ce sont les dépôts du début qui sont les plus riches en carbonate, puis leur richesse décroît jusqu'à ce que tout le sel marin soit précipité par la soude caustique ; alors le taux de carbonate initial reparaît.

Enfin, si la lessive est, à la fois, riche en sel marin et en sulfate, le sel est d'abord pauvre tant que le sulfate se précipite, puis le titre alcalimétrique se relève, reste peu de temps stationnaire, puis décroît sous l'influence du sel marin.

Dans une expérience de Kolb, où 100 représente le volume de la lessive quand apparaissent les premiers dépôts, on a obtenu les résultats suivants concernant les sels déposés :

	LIQUEUR INITIALE 100 Vol.	LES DÉPOTS ONT POUR COMPOSITION QUAND LE LIQUIDE EST RÉDUIT au moment de la prise d'échantillon à						
		27	24	20	15	10	5	2,5
Na^2CO^3	81,6	88,2	90,4	88,8	85,2	71,3	67,1	43,3
NaOH	8,2	2,9	4,0	5,7	8,0	10.6	14,3	27.7
Na^2S	0.1	traces	traces	traces	traces	0,01	0,35	1,3
NaCl	5,9	2,8	2,6	2,7	4,3	6,4	9,3	20,3
Na^2SO^4	4,3	1,4	1,5	1,4	2,5	9,8	6,8	2,6
SiO^2 et Al^2O^3	1,2	2,2	0,9	0,8	0,6	1,2	1,1	4,6
FeS		traces	traces	traces	traces	traces	0,1	0.2
	101,3	99.5	99,4	99,4	100,6	99,3	99,0	100,0

Chaudières à pêchage mécanique. — Le travail du pêchage des sels (*fishing, soggen*) est assez difficile, aussi le fabricant est exposé à ce qu'une négligence de l'ouvrier détermine la production de croûtes qui peuvent amener une usure rapide de la chaudière.

Cet inconvénient est évité dans la chaudière de Thelen (fig. 69 et 70), ingénieur à l'usine de la Rhénania. Un arbre en fer horizontal raidi par des haubans, tourne sur les deux têtes d'une chaudière-bateau hémi-cylindrique et porte une série de bras reliés par 4 fortes barres de fer rond parallèles à l'axe. A ces barres sont suspendus librement de lourds râcloirs en fonte, alternant entre eux de façon à rencontrer toutes les parties de la chaudière. Ces râcloirs poussent donc devant eux le sel précipité et le forcent à remonter jusqu'à un plan incliné situé sur un des bords où il s'égoutte partiellement avant d'être rejeté sur le filtre.

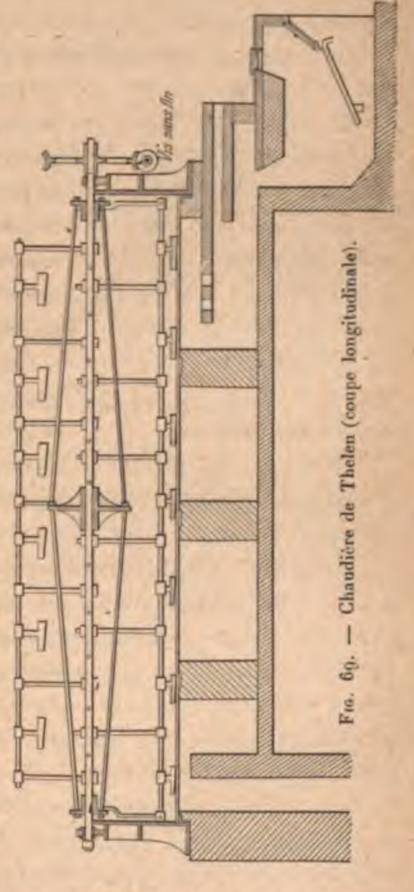


Fig. 69. — Chaudière de Thelen (coupe longitudinale).

Calcination du sel de soude. — Il reste maintenant à dessécher et calciner les sels recueillis.

Cette opération peut présenter des difficultés très

différentes suivant la composition du sel brut. Elle est très aisée quand on traite des sels riches, peu chargés de soude caustique ou de sulfure de sodium, comme les sels pêchés pendant les premières phases de l'évaporation. Il n'y a qu'à éliminer l'eau interposée et la molécule d'eau combinée au carbonate par la chaleur d'un four à flammes et à donner finalement un coup de feu pour détruire les petites quantités de matières organiques existant toujours, ainsi que pour oxyder à fond le sulfure et le sulfite de sodium. L'ouvrier atteint ce résultat en brassant la matière saline et écrasant les grumeaux avec la spatule, et, si le four est bien construit, on n'a pas à craindre la fusion : on peut donc travailler dans de grands fours et en grandes masses en atteignant finalement le rouge vif.

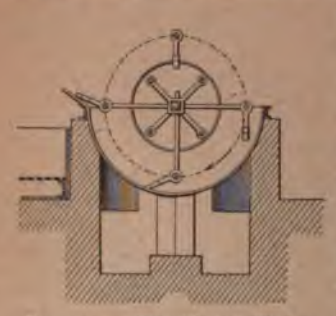


Fig. 70. — Chaudière de Thelen (coupe transversale).

Il convient d'employer des foyers très profonds, séparés du four par un autel élevé très voisin de la voûte pour empêcher l'entraînement des cendres et forcer les gaz à lécher la voûte afin d'éviter leur action réductrice. Il est bon d'avoir sur la grille une provision de gros coke telle qu'on n'ait pas à charger du combustible pendant que le sel est dans le four.

Mais, si l'on a des sels très caustiques, il faut calciner par petites charges et prendre de grandes précautions pour éviter la fusion. Les sels caustiques restent toujours un peu gris.

Sels caustiques extraits des eaux rouges. — Tandis qu'en France on fabrique, en grande quantité, le sel de soude caustique par l'évaporation directe des lessives

brutes dans les fours marseillais, en Angleterre on n'emploie à cet usage que les *eaux rouges* des chaudières de concentration. On n'obtient ainsi qu'un sel commun et à bon marché. Il faut prendre, dans ce cas, les plus grandes précautions pour éviter la fusion, sous peine de produire une matière invendable. On ne développe, dans le four, que la chaleur nécessaire à la dessication des sels; il ne peut être question de la calcination proprement dite.

Parfois, pour faciliter l'opération, on commence par calciner dans le four du sel non caustique, puis on l'étend uniformément dans le four, et sur cette couche on répand la quantité de sel pêché des lessives rouges nécessaire pour donner le titre cherché; on mélange rapidement et intimement la masse avec les sels chauds et l'on défourne. Le produit ainsi obtenu est vendu sous le nom de sels caustiques (caustic ash, Casseler Soda); il n'a pas de coloration défectueuse, mais ne titre que 46 à 50 degrés anglais (soit 78 à 85 degrés allemands) sur lesquels 5 à 8 degrés de Na^2O sont sous forme d'hydrate de soude.

Carbonisation avec la sciure. — Dans le district de la Tyne et autres localités anglaises, on mélange avec les sels à dessécher de la sciure de bois pour carbonater la soude et le sulfure de sodium. Cette opération s'appelle *carbonating* (carboniziren).

On emploie un four à deux soles très semblable en plan au four à soude anglais, mais qui en diffère par une plus grande hauteur de la voûte et de l'autel. La grille est souvent à gradins pour qu'on puisse facilement nettoyer le feu. Le tirage se fait par un carneau partant au niveau de la voûte même et muni d'un registre. La disposition générale a pour but d'empêcher les gaz du foyer de lécher les soles et de ne chauffer celles-ci que par le rayonnement de la voûte qui est assez plate. Il est clair qu'on arriverait à de meilleurs résultats par l'emploi de

gazogènes qui permettraient d'éviter la production de cendres et de suie et de mieux régler la réaction oxydante des flammes ; on emploie ces gazogènes en Allemagne et dans quelques fabriques françaises et anglaises.

Le travail se divise en trois phases : la dessication, la carbonatation proprement dite et le grillage.

Le sel de soude a été mélangé dans les chaudières d'évaporation avec de la sciure ou de petits copeaux de bois (cette addition rend la masse poreuse et facilite l'oxydation ultérieure). La dessiccation se fait sur la sole supérieure, pendant qu'une charge précédente est travaillée sur la première sole. Chaque charge correspond habituellement à la production de 750 à 850 kilogrammes de sel carbonaté et dure environ 5 heures.

Pendant la dessication on s'attache à ne pas atteindre le rouge naissant, et, pour cela, on tient ouverte la porte de travail de la sole supérieure, et s'il est nécessaire d'achever la dessication sur la sole de travail on a soin de promener constamment la masse de l'autel à l'extrémité.

Quand le dégagement de vapeur d'eau ne trouble plus l'atmosphère du four, on commence à pousser le feu, mais en se maintenant au rouge faible et l'on s'efforce, par un brassage soigné, d'empêcher la sciure carbonisée de s'enflammer; le gaz carbonique, dégagé par cette combustion lente réagit dans toute la masse, sans qu'aucun point de celle-ci arrive à la fusion. C'est la phase la plus délicate de l'opération. Sur la Tyne on l'appelle *cleaning* : on la prolonge jusqu'à ce que presque toutes les parties soient brûlées, que la soude caustique et le sulfure de sodium soient carbonatés et que le sel ait pris un aspect propre.

La dernière phase est le grillage (firing, Glühen). On pousse le feu, en brassant activement la masse, que

l'on porte au rouge clair, afin de brûler les dernières particules de charbon et de transformer en sulfate le sulfite et l'hyposulfite de sodium. Il est clair qu'un sel encore caustique ne supporte pas cette opération : dans ce cas, il fournit des dissolutions jaunes, troubles et qui ne s'éclaircissent pas. Dans cette phase, le ferrocyanure de sodium se trouve détruit et il faut aussi brûler le graphite qui en provient.

En réalité, le sulfure de sodium est beaucoup moins carbonaté qu'oxydé dans cette opération, on le retrouve presque entièrement sous forme de sulfate.

S'il y a du fer dans les sels, il est bon de laisser une trace de sulfure de sodium dans les lessives, de façon à avoir dans le sel un peu de sulfite qui empêche la coloration jaune des sels ferriques de se produire.

En Allemagne, on dissimule parfois cette coloration jaune pas un peu de bleu d'outremer. En Angleterre, on a essayé d'arriver au même but en ajoutant avant calcination une trace de bioxyde de manganèse.

Les difficultés de ce travail ont amené les fabricants à chercher à substituer le travail mécanique au travail manuel. Le four Mactear (fig. 71) répond à ce désideratum. Il rappelle beaucoup le four à sulfate du même auteur, précédemment décrit. Une sole circulaire en tôle de 6 mètres de diamètre, recouverte d'un dallage en briques réfractaires porte sur un chariot en fonte courant sur un rail circulaire. La sole est munie d'un rebord de $0^m,50$ de hauteur et est recouverte d'une voûte reposant sur des segments de cercle en fonte soutenus par des piliers de fonte. Cette voûte de 6 mètres n'a que 45 centimètres de hauteur : elle doit être solidement frettée, car elle est presque plate. Le chauffage est fourni par deux foyers contigus ou un gazogène, et l'échappement se fait sur le diamètre opposé aux foyers. Le chargement du sel est desservi par une ou plusieurs trémies automatiques. Le

déchargement s'obtient en démasquant une ouverture conique établie au centre de la sole, de 1 mètre à 1^{m},10 de diamètre dans la sole, à laquelle correspond une ouverture cylindrique de 1^{m},25 de diamètre dans la voûte, laissant le passage à un obturateur cylindrique en fer, garni extérieurement de pièces réfractaires que l'on peut soulever avec une grue, et qui vient, en cours de travail,

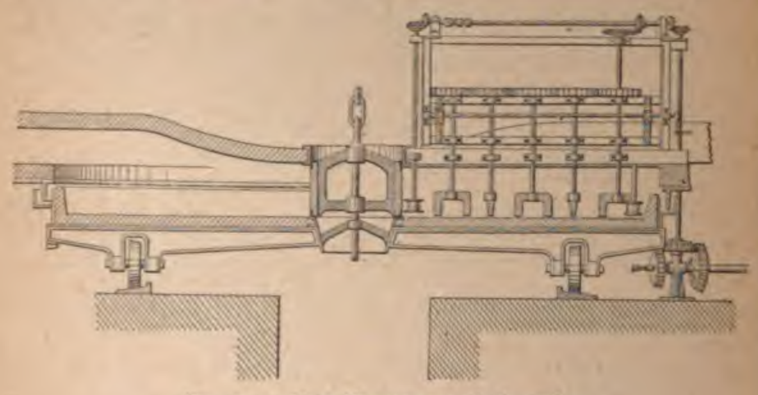


Fig. 71. — Four Mactear pour sels de soude

reposer sur les bords en tôle de la sole et obturer l'ouverture de la voûte. Le courant d'air qui s'élève à travers cet obturateur le refroidit suffisamment pour empêcher qu'il se brûle. Pendant la rotation lente de la sole, la masse saline est constamment brassée par une série de fourches montées en ligne sur des axes verticaux, disposés entre les deux cheminées d'évacuation et protégés par le tampon contre le coup de feu. Ces axes sont commandés par une série d'engrenages et disposés de façon que chaque fourche empiète sur le cercle d'action de ses deux voisines. Les fourches peuvent d'ailleurs être relevées ou abaissées.

Pour vider le four par l'ouverture centrale, on opère à la main ou en se servant d'un certain nombre de râcloirs

commandés par une chaîne sans fin actionnée par un arbre vertical et dont les tambours de commande peuvent être élevés ou abaissés à volonté (fig. 72).



Fig. 72. — Four Mactear. Commande des agitateurs et des râcloirs (vue en plan).

Un four Mactear peut fournir 110 tonnes en une campagne de 6 jours, quand on laisse comme autrefois 2 pour 100 de soude caustique dans le sel de soude et seulement 90 tonnes quand on veut supprimer autant que possible la causticité.

Le tableau suivant donne, d'après Mactear, la marche des réactions dans une opération : tous les nombres sont rapportés à 100 parties de Na^2O utilisables d'après le titrage anglais :

	HEURES	NaOH	NaCl	$Na^2S^2O^3$	Na^2SO^3	Na^2SO^4	Na^2S	
1	3^h	15,17	3,26	2,87	2,12	3,88	1,0406	Sel humide.
2	3 30	13,25	3,29	4,69	0,53	3,81	0,2582 0,10757	Charge terminée, le sel est encore très humide.
3	4	11,20	3,18	4,60	1,00	3,80	0,0965	Humide.
4	4 30	5,40	3,28	0,86	3,75	7,31	0,06308	Sec.
5	5	2,87	3,28	0,72	1,44	10,37	0,0313	Tout à fait sec.
6	5 30	1,90	3,28	0,59	0,23	12,03	0,0126	Près du rouge.
7	6	1,75	3,29	0,19	0,04	12,93	traces	Rouge.
8	6 30	1,61	3,28	»	0,04	13,39	»	»
9	7	1,46	3,28	»	0,04	13,40	»	»
10	7 30	1,31	3,28	»	0,04	13,45	»	»
11	8	1,31	3,28	»	0,04	13,45	»	»

On reproche à ce genre d'appareils de causer des pertes sensibles de soude par entraînement mécanique, à cause de l'état pulvérulent du sel, mais ce reproche ne paraît pas très fondé.

Rendement de la fabrication. — Le rendement de la fabrication du sel de soude par la méthode Leblanc est fort éloigné du rendement théorique.

Théoriquement 100 Na^2SO^4 devraient fournir :

$$100 \times \frac{53}{71} = 74,65\ Na^2CO^3 \text{ pur ou } 43,66\ Na^2O.$$

En admettant un sulfate commercial à 96°, les rendements devraient être encore 71,66 pour 100 Na^2CO^3 pur ou 41,91 pour 100 Na^2O titrable alcalimétriquement.

Or, quand on peut examiner des registres de fabrication, on reconnaît que les meilleures fabriques ne produisent avec 96 parties de Na^2SO^4 que 35,5 à 36,5 de Na^2O alcalin, et les mauvaises 33. Il y a donc une perte de 12 à 21 pour 100 du sodium utilisable. On admet en Angleterre qu'un rendement de 35,8 Na^2O alcalin correspond à une bonne marche quand on se donne la peine de peser régulièrement les produits.

D'après le rapport de Hoffmann sur les développements de l'industrie chimique, Landolt indique que les résultats moyens constatés dans des usines allemandes sont 37,43 Na^2O pour 100 sulfate à 96 pour 100, ce qui serait meilleur.

En employant du chlorure de sodium remarquablement pur de New-Stassfurt, contenant régulièrement 99 pour 100 NaCl, on obtiendrait les résultats suivants :

Pour 100 de sel.	120	sulfate.
— de sulfate. . . .	150	soude brute.
— de soude brute. .	46,73	sel de soude à 90°.

d'où

Pour 100 de sulfate. . . .	70,10	sel de soude à 90°.
— de sel.	84,17	—

Les pertes se laissent rapporter aux causes suivantes :

1° Entraînements mécaniques par le courant gazeux. On retrouve en effet du sulfate dans les carneaux du four à sulfate et des fours à calciner.

2° Vaporisation de composés sodiques. On a soutenu que, dans le four à soude, il se vaporise du sodium métallique ; cette allégation est détruite par les expériences de Fischer, puisque, dans ses analyses, on trouve toujours de l'oxygène dans les gaz. Mais le sulfate de sodium est suffisament volatil pour que des pertes sensibles se produisent au four à soude. Stohmann a trouvé que sur l'équivalent de 100 de sulfate on ne retrouve plus que 97,72 dans les fours à travail manuel et 99,53 dans les four tournants. Au reste, les poussières recueillies dans les carneaux contiennent jusqu'à 60 pour 100 de sulfate de sodium : la glaçure des briques doit aussi en faire perdre une certaine quantité.

3° Combinaison de la soude avec les matériaux des fours. Il est certain qu'il pénètre une quantité notable de soude à travers la sole, cependant la perte de ce chef ne peut être très élevée tant que les garnitures et l'autel sont en bon état.

4° Transformation incomplète du sulfate en carbonate. Cette perte peut varier notablement, ainsi que nous l'avons vu, d'un four à l'autre. Trop peu de craie ou de charbon, un malaxage imparfait, un défournement tardif amènent de suite une perte notable. D'après Hargreaves le déficit de ce chef peut varier entre 2,19 et 9,22 pour 100 du sulfate employé. Mactear n'indique que 1,58 pour 100 dans les fours à travail manuel, 1 pour 100 dans les fours tournants ; ces chiffres paraissent bien faibles.

5° Formation de combinaisons sodiques insolubles. On sait que plus le taux de charbon est élevé dans la soude brute, plus la perte de soude est considérable, ce point

s'explique fort bien par la composition des cendres de la houille qui se prêtent à la formation de silicates doubles de sodium et de calcium ou d'aluminium insolubles dans l'eau. De plus, à la haute température des fours à soude, il y a toujours attaque des briques de la sole et des pieds-droits et formation de silicates fixant de la soude. On observe déjà ce phénomène à beaucoup plus basse température dans les fours à sulfate à flamme directe. D'après Bright, la perte de ce double chef pourrait atteindre 5,44 pour 100. Mais Scheurer-Kestner a mis, de plus, en évidence le rôle du calcaire et montré que, suivant l'excès de calcaire employé, il peut se produire plus ou moins de ce composé appelé *Gay-Lussite*, carbonate double de calcium et de sodium signalé par Boussingault dans certains carbonates alcalins naturels.

L'opinion de Scheurer-Kestner semble confirmée par ce fait que, pendant la caustification de la soude par la chaux, il se produit également une perte de soude insolubilisée, et aussi par les résultats fournis par la méthode de Mactear appliquée aux fours tournants, où à une diminution du calcaire correspond une augmentation du rendement en soude soluble.

Ce serait donc le carbonate et non l'hydroxyde de calcium qui interviendrait.

6° Il est clair qu'une partie de la perte est attribuable à un lessivage incomplet de la soude brute. On trouve souvent, dans les résidus, 1 pour 100 de Na^2O alcalin, et naturellement un mauvais travail peut augmenter notablement cette proportion.

7° Enfin il faut faire entrer en ligne les réactions produites dans le four et les lessivoirs qui donnent lieu à la formation de composés sodiques non transformables directement en carbonate soit pendant la fusion soit pendant le lessivage. Les conditions de cette formation ont été étudiées ci-dessus.

CHAPITRE XIV

CARBONATE DE SODIUM CRISTALLISÉ. — BICARBONATE DE SODIUM. — SOUDE CAUSTIQUE PAR LA MÉTHODE LEBLANC

Le carbonate de sodium cristallisé. — Dans le commerce de la droguerie française, le carbonate de sodium cristallisé $Na^2CO^3,10H^2O$, plus ou moins pur, est dénommé sous le nom de *cristaux de soude,* ou même de *cristaux* ; en Allemagne, il est connu sous le nom de *krystallsoda.*

Bien que ce corps ne contienne, *théoriquement,* que 37,08 pour 100 Na^2CO^3 et *pratiquement,* sensiblement moins, un certain nombre d'industries le préfèrent au sel de soude calciné à cause de sa pureté et à cause de l'absence de fer, de sulfures et de matières insolubles : la consommation domestique, en particulier, réclame ce sel pour le lessivage par ce qu'il est absolument exempt de soude caustique, de silicates ou d'aluminates qui attaquent les mains des lessivières (considération peut-être trop humanitaire pour toujours entrer en ligne de compte, vis-à-vis des facilités que donnent aux blanchisseurs l'emploi de lessives plus ou moins caustiques).

Bien que, pour la plupart des usages, la coloration jaune due à des matières organiques ne cause aucune gêne, le sel ayant cette couleur est peu estimé, parce qu'un sel incolore porte avec lui une garantie de pureté. Aussi beaucoup de fabricants ne peuvent-ils pas préparer les *cristaux de soude* directement par le sel de soude brut,

et sont-ils obligés d'épurer celui-ci par dissolution et calcination. Cependant on peut éviter ce travail en carbonatant à fond, oxydant et décantant les lessives, surtout quand on a détruit les cyanures par le procédé Péchiney.

On reproche aux cristaux ainsi obtenus d'être trop fragiles : cela ne doit pas être dû à un manque de sulfate de sodium qui, en effet, donne de la solidité aux cristaux, car nombre de fabriques françaises obtiennent de bons cristaux en partant des lessives, après carbonatation et oxydation, et parfois après désulfuration par l'oxyde de zinc. Les eaux-mères sont évaporées pour faire du sel de soude.

Dans beaucoup d'usines, on fabrique aussi les cristaux en partant de sel de soude calciné ordinaire : ce sel est dissous à chaud. Il convient de prendre, comme point de départ, un sel de bonne qualité. La teneur en oxyde de fer importe peu, si l'on a soin de laisser la solution s'éclaircir avant de l'envoyer aux cristallisoirs, parce que cet oxyde se dépose, pourvu que le sel ait été suffisamment calciné pour que tout le fer ait été transformé en oxyde insoluble.

Avant tout, il faut que le sel soit exempt de soude caustique et des composés hypo-oxydés du soufre, ou de sulfure de sodium ; non seulement ces corps cristallisent difficilement et augmentent, par suite, la proportion des eaux-mères, mais ils empêchent la clarification complète des lessives, et communiquent aux cristaux une coloration jaunâtre due à l'action de la soude caustique ou du sulfure de sodium sur des matières organiques. Quelquefois, on peut obvier à cet inconvénient par une addition ménagée de *chlorure de chaux*, mais aux dépens d'une quantité équivalente de carbonate de sodium ; toutefois, mais si l'on exagère la dose du réactif, il peut rester une odeur très nette de produits chlorés. Cependant en

Angleterre, il est d'usage d'ajouter aux lessives bien carbonatées environ moitié de *chlorure de chaux* pour 100 de cristaux à obtenir. Quelquefois en France, on achève la purification par l'addition d'un peu de sulfate de plomb. Ce traitement, d'ailleurs, n'est utile que pour des lessives mal carbonatées, ou incomplètement calcinées avec de la sciure.

En France, on exige qu'un sel de soude pour cristaux ne contienne pas plus de 1 pour 100 de soude caustique, et soit exempt de sulfure de sodium et de matières organiques. On conçoit donc la préférence donnée aux sels plus purs fournis par le procédé à l'ammoniaque, à condition toutefois que ces sels soient suffisamment calcinés pour ne contenir que de petites quantités d'anhydride carbonique en excès. Mais, dans ce cas, il est reconnu qu'on doit, pour avoir de bons cristaux, ajouter à la solution du sulfate de sodium en quantité telle que les cristaux en contiennent 1 pour 100, ce qui correspond à une teneur d'environ 5 pour 100 de ce sel dans les eaux-mères.

On prépare la solution en dissolvant le sel de soude jusqu'à ce que la liqueur marque 30° à 34° B (D 26 à 31°) ; on opère dans une chaudière ovoïde enveloppée de maçonnerie (fig. 73), de façon que la lessive puisse se clarifier par décantation sans cristalliser, et se maintienne à une température d'environ 35°. Généralement un repos de 24 à 36 heures est suffisant : il est, d'après cela, facile de déterminer le volume des chaudières de dissolution destinées à desservir alternativement un atelier donné. Quelquefois, on ménage

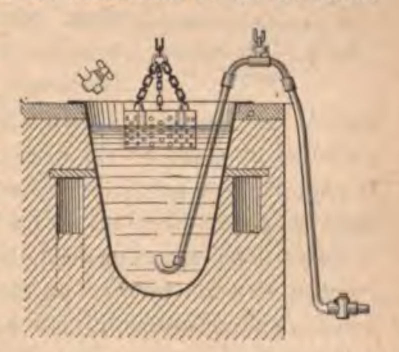


Fig. 73. — Dissolution du sel de soude.

dans la maçonnerie un petit calorifère qui n'échauffe que les parois latérales pour ne pas remettre en suspension les dépôts.

Les liqueurs éclaircies sont généralement soutirées par un syphon et envoyées aux cristallisoirs qui, suivant les pays, affectent des formes très différentes, imposées par des habitudes commerciales. En France, ce sont des chaudières presque hémisphériques très petites. En Angleterre, on emploie de grands cristallisoirs ayant la forme d'un tronc de prisme, dont la base a $2^m,75$ de côté et la hauteur varie d'un bout à l'autre de $0^m,30$ à $0^m,40$. On trouve aussi en Angleterre des cristallisoirs en fonte (*coolers, crystallizing cones*) ayant la forme de calottes sphériques dont l'ouverture atteint 3 mètres et la profondeur $0^m,60$: ceux-ci produisent de 1 000 à 1 250 kilogrammes de cristaux.

Il est reconnu que la forme plate est la meilleure (fig. 74).

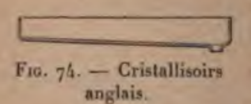


Fig. 74. — Cristallisoirs anglais.

Les cristallisoirs sont disposés en lignes dans un grand local bien aéré, aux fenêtres garnies, pendant l'été, de jalousies mobiles, de façon que l'air soit renouvelé, mais que la surface du liquide ne soit pas agitée : généralement l'atelier est plafonné et muni de cheminées de ventilation. Souvent le plancher est garni d'une feuille de plomb pour empêcher les pertes accidentelles de liquides.

Entre deux lignes de cristallisoirs court une rigole qui conduit les eaux-mères à un réservoir : Les liquides sont amenés aux cristallisoirs soit par un tube de caoutchouc, soit par une rigole en fonte mince percée de trous correspondant aux différents cristallisoirs et bouchés par des tampons mobiles.

On remplit les cristallisoirs jusqu'aux bords pour éviter la rouille, et si l'on doit en laisser quelques-uns au repos,

on les enduit, aussitôt vides, d'un mélange de craie pilée et de vaseline.

Dans les grands cristallisoirs, on suspend des bandes de tôle pour faciliter la formation des cristaux et éviter qu'il s'en forme trop sur le fond, où ils sont toujours moins purs.

Dans les grands cristallisoirs d'une tonne, l'opération dure une semaine en hiver, et deux en été : naturellement, à cette saison, le rendement est notablement inférieur, et, même dans le Midi de la France, on doit cesser le travail pendant les grandes chaleurs.

Quand on opère avec les grands cristallisoirs anglais, on brise la croûte supérieure et on soutire l'eau-mère avec un syphon, ou bien on fait sauter un tampon de bois posé dans un ajutage à la partie la plus basse. Une fois les cristaux égouttés, tantôt on les embarille de suite, tantôt on les porte à un séchoir.

En France et en Allemagne, on n'a pas, ainsi que nous l'avons vu, l'habitude d'employer d'aussi grands cristallisoirs ; on utilise des milliers de petites marmites en fonte mince qui se prêtent mieux au travail par un temps chaud, quoiqu'on soit obligé de s'arrêter pendant l'été. Les chaudrons employés ont (fig. 75) $0^m,40$ à $0^m,50$ de diamètre et $0^m,20$ à $0^m,25$ de profondeur. En temps normal, la cristallisation se fait en 60 à 72 heures. Les chaudrons sont disposés sur des trépieds de façon que l'air circule au contact de toute la surface.



Fig. 75. — Cristallisoirs français.

La cristallisation terminée, on brise la croûte, on incline le chaudron et on laisse égoutter l'eau-mère, ou bien, comme cela se fait dans un certain nombre d'usines, on plonge le chaudron, aussi bien vidé que possible d'eaux-mères, dans de l'eau chauffée par un jet de vapeur, contenue dans le compartiment central d'un wagonnet ; on

décolle ainsi le pain de cristaux que l'on met à égoutter sur une des grilles en fonte plombée qui garnissent les deux extrémités du wagonnet. Les eaux-mères s'écoulent dans la rigole indiquée ci-dessus, et les pains égouttés sont portés au séchoir (fig. 76).

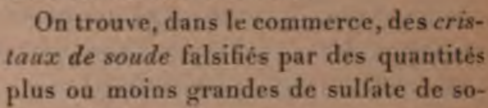


Fig. 76. — Extraction des cristaux.

La dessication se fait au-dessous de 30° dans un séchoir très aéré.

On trouve, dans le commerce, des *cristaux de soude* falsifiés par des quantités plus ou moins grandes de sulfate de sodium, et c'est souvent la faute des consommateurs eux-même qui recherchent des cristaux très durs et en forme de *fer de lance*, bien que les impuretés introduites, pour les satisfaire, n'aient aucune valeur utile. Il semble cependant que le commerce des *cristaux de soude* devient d'année en année plus honnête.

BICARBONATE DE SODIUM

On obtient le plus souvent ce sel en soumettant le carbonate neutre cristallisé à l'action du gaz carbonique : on choisit généralement les fragments de sel cristallisé légèrement colorés, de faible valeur, par ce que l'eau de cristallisation éliminée entraîne les matières étrangères, tandis que le bicarbonate de sodium, peu soluble, reste à l'état presque pur.

On peut faire la réaction dans un appareil quelconque.

On emploie souvent des chambres en bois ou en maçonnerie ou même en tôle, avec un sol en dalles de pierre, fortement incliné pour l'élimination des eaux mères. La forme importe peu, pourvu que le gaz puisse affluer uniformément partout. Les chambres contiennent jusqu'à 60 tonnes de *cristaux* et fournissent environ 30 tonnes de

bicarbonate. Le plus souvent on les réunit en un système méthodique, de façon que le gaz carbonique, inutilisé dans une chambre, contribue à attaquer les cristaux de la chambre suivante.

Comme la réaction se traduit par un dégagement de chaleur notable, malgré l'absorption de chaleur due au passage de l'eau cristallisée à l'état d'eau liquide, les chambres en tôle paraissent de beaucoup les meilleures, parce qu'elles facilitent les pertes de chaleur par rayonnement.

Dans les usines anglaises, on se contente d'entasser régulièrement les cristaux dans les chambres. Sur le continent, on ménage la circulation des gaz, en déposant les cristaux sur des planchers à claire-voie.

L'eau de cristallisation mise en liberté, dissout, outre du carbonate de sodium, toutes les impuretés salines restées dans le sel cristallisé qui sert de matière première, entre autres, le chlorure et le sulfate de sodium. Le plus souvent l'eau saturée, ainsi expulsée, s'écoule par un tube en S. Quand cet écoulement s'arrête, on est averti que la réaction est terminée.

On vérifie d'ailleurs qu'il en est ainsi en introduisant par un regard, pratiqué dans le haut de la chambre, une tige de fer et constatant que l'on n'éprouve plus la résistance spéciale due à l'existence de gros cristaux. Si l'on veut une confirmation absolue, on prélève un échantillon et l'on constate qu'il ne donne plus de précipité jaune avec le bichlorure de mercure, mais un simple trouble blanc.

L'opération terminée, on interrompt le courant de gaz carbonique, on ouvre les portes de travail et on aère la chambre : les cristaux de soude ont peu changé de forme, et se sont transformés, par *pseudomorphose*, en bicarbonate encore très humide.

Pour dessécher ce sel, il ne faut pas dépasser la tem-

pérature de 40° à 45°, et, s'il est possible, opérer dans un courant de gaz carbonique. On obtient ainsi une partie de bicarbonate de deux parties de *cristaux de soude* non effleuris.

Le bicarbonate est ensuite divisé sous des meules analogues à celle de meunerie. On doit veiller à ce qu'il n'y ait pas d'échauffement, pour qu'il n'y ait pas perte de gaz carbonique.

Les eaux-mères sont évaporées et calcinées : elles fournissent un *sel de soude* à 36 pour 100 Na^2O : on peut d'ailleurs les utiliser pour désulfurer les lessives brutes.

On peut évidemment éviter une grande partie des pertes en carbonate dissous en employant, au lieu de sel de soude cristallisé à 10 molécules d'eau, le sel de soude à 96° précipité à chaud au début de la concentration et qui ne contient qu'une molécule d'eau.

Dans ce cas, il convient de diviser mécaniquement le sel dans le courant gazeux et d'absorber la chaleur dégagée.

LA SOUDE CAUSTIQUE

Sous le nom de commercial de *soude caustique*, il ne faut pas admettre qu'il s'agit du corps pur NaOH. On entend un produit alcalin en grande partie constitué par l'hydroxyde de sodium.

La fabrication de la *soude caustique* ainsi entendue est presque un monopole anglais.

La soude caustique, ainsi définie, se trouve parfois, dans le commerce, sous forme de lessive qui s'expédie en bonbonnes : ce liquide ne peut avoir de grands débouchés à cause des risques d'accidents et des frais de transport et d'emballage. Aussi les consommateurs préfèrent-ils caustifier par la chaux le carbonate de sodium sur place : c'est ainsi qu'opèrent les savonniers, les blan-

chisseurs, les fabricants de papier, etc. On peut d'ailleurs caustifier les lessives provenant de la soude brute.

Mais on trouve aussi la soude caustique sous forme solide : c'est la fabrication de ce produit qui est presque monopolisée par l'Angleterre, bien qu'elle soit due à un allemand, Weissenfeld, qui la créa vers 1850. Les Anglais font toutefois remarquer qu'en 1845, Georges Brown, collaborateur de Tennant, avait pris un brevet pour concentrer la lessive de soude brute jusqu'à ce que les quatre cinquièmes des sels fussent précipités, filtrer les lessives rouges, les concentrer à consistance de goudron, y ajouter la quantité voulue de salpêtre et chauffer jusqu'à élimination de l'eau et fusion ignée de la matière. C'est bien le procédé actuel, mais il résulte d'une notice de Mactear que ce procédé avait, en effet, été étudié chez Tennant, en 1844, par Weissenfeld, mais que la fabrication fut abandonnée, parce qu'elle ne répondait alors à aucune demande.

L'ère d'utilisation date du brevet de Gossage, du 18 mai 1853. La lessive débarrassée par contact avec l'air du sulfure de sodium, puis additionnée peu à peu d'une solution de chlorure de chaux, qui transformait les corps sulfurés en sulfates, était concentrée jusqu'à ce que presque tout le carbonate et le ferrocyanure de sodium fussent séparés par cristallisation. La liqueur restante était encore concentrée et amenée à fusion.

Le nouvel article fut bien accueilli par les savonniers et les fabricants de papier, et bientôt les fabriques du Lancashire en fournirent le marché sous forme d'une masse colorée en bleu, en vert, en jaune, etc.

Bientôt la demande surpassa la production et l'on dut commencer à traiter les lessives de soude elles-même et non les eaux rouges en vue de produire de la soude caustique. Dans ce but, on les caustifia par la chaux, mais on n'obtenait encore qu'une soude colorée (*cream*).

Ralston montra en 1860 qu'on obtient de la soude blanche en portant la masse à une température beaucoup plus élevée qu'on n'avait l'habitude de le faire, et qu'ainsi tout le fer est éliminé sous forme d'oxyde au fond des chaudières.

Mélange pour soude caustique. — On doit naturellement, dans cette fabrication spéciale, s'efforcer d'obtenir au lessivage le plus possible de soude caustique, aussi force-t-on la dose de calcaire et de charbon.

Le tableau suivant donne, d'après Davis, quelques exemples de mélanges employés dans ce but, que nous avons rapportés à 100 de sulfate :

	I	II	III	IV	V
Sulfate.	100	100	100	100	»
Calcaire.	109	100	59	»	152
Boues de la caustification. .	»	»	100	200	»
Houille	59	54 à 57	59	59	76
Sels pêchés	»	»	»	»	101

Les mélanges IV et V devaient n'être qu'exceptionnels. Les sels pêchés ne correspondent qu'à 35 kilogrammes de sulfate.

Caustification. — Dans le Lancashire, quand il s'agit de travailler pour la soude caustique, on traite la soude brute par la chaux après le lessivage et la clarification.

Pour cela, on emploie, le plus souvent, de vieilles chaudières cylindriques coupées en deux dans le sens de la longueur, ayant de 6 à 9 mètres de longueur, sur environ 2 mètres de diamètre.

Dans beaucoup de cas, on jette la chaux vive dans un panier en barres de fer établi à l'une des extrémités de la chaudière, de façon à retenir les pierres, le sable et

les incuits, tandis que le lait de chaux se répand dans la lessive. Plusieurs tuyaux à vapeur plongent jusqu'au fond de la chaudière et les jets de vapeur mettent toute la masse en mouvement.

Mais, dans les grandes installations, on recourt à un brassage produit soit par des agitateurs mécaniques, soit par un éjecteur Kœrting. Dans ce dernier cas, l'air agit également comme oxydant sur le sulfure de sodium, ce qui permet de supprimer la seconde phase du travail indiquée par Gossage. Toutefois les avis sont partagés et l'on trouve les deux types d'agitateurs.

[Quand il s'agit de transformer simplement le carbonate de sodium en sel caustique, Solvay et Cie emploient un vase de 2^m,5 de long, 1^m,5 de profondeur et 1^m,8 de hauteur, pourvu d'un arbre horizontal faisant 20 à 25 tours par minute et muni de palettes disposées en hélice. On charge ce vase de 600 kilogrammes de sel de soude ; on élève la température à 80° par un jet de vapeur, puis on ajoute 300 kilogrammes de chaux en petits fragments, ce qui porte la liqueur à l'ébullition : on maintient l'ébullition pendant une heure et l'on agite encore une demi-heure, puis on laisse clarifier. On peut faire une opération complète en 8 heures.]

Pour calculer la quantité de chaux nécessaire quand on connaît son alcalinité, on peut admettre qu'en moyenne une lessive brute de soude de four tournant contient déjà 20 pour 100 de son alcali à l'état caustique, qu'une soude de four à travail manuel en contient 30 pour 100 et qu'une eau rouge en contient jusqu'à 40 pour 100. Toutefois une analyse exacte est utile.

Les lessives brutes sont étendues soit avec de l'eau pure, soit avec le lavage des boues de la caustification, de façon à être ramenées à ne marquer que 11° à 13° B (D = 1 080 à 1 100) ; on sait en effet que des lessives fortes ne se laissent pas complètement caustifier. On

porte le mélange à l'ébullition, en l'agitant constamment, pour tenir la chaux en suspension, de façon à l'éteindre rapidement et à économiser ainsi de la vapeur pour le chauffage.

On reconnaît que l'opération est terminée quand un échantillon du liquide filtré et additionné d'un peu d'acide chlorhydrique ne dégage plus de bulles gazeuses. L'opération bien menée exige 1 h. 30 environ. On laisse le liquide s'éclaircir pendant une demi-heure, on soutire la liqueur claire au moyen d'un tube mobile pour l'envoyer dans des bassins de décantation, où elle achève de se décanter. Le plus souvent, on recommence de suite une nouvelle opération sans extraire les dépôts et en mettant un peu moins de chaux; on n'enlève les dépôts que lorsqu'ils deviennent encombrants.

Alors, après avoir enlevé le plus possible du liquide clair, on lave les boues avec un peu d'eau, on décante, et après un ou deux lavages, on expulse les dépôts sur les filtres.

Filtration. — Étant donnée la nature alcaline des matières à filtrer, on traite les boues de la façon suivante :

Le corps du filtre est formé par un bassin peu profond en dalles de grés ou en fer ayant, dans ce dernier cas, $6^m \times 3^m \times 1^m,2$, établi à une petite distance du sol de l'usine, et dont le fond est légèrement incliné vers l'orifice d'écoulement.

Sur le fond sont rangées une série de barreaux parallèles dont la face inférieure échancrée permet la circulation des liquides, et sur ces barreaux sont disposés des carreaux poreux rejointoyés au ciment. Sur le tout, on étale une couche de coke ou de gros sable de 20 à 25 centimètres d'épaisseur, puis une couche de fragments plus fins et enfin une couche très fine de coke, recouverte par du gros sable. Celui-ci est protégé contre le frottement des outils par une grille en fer ou en fonte que l'on

recouvre encore d'une couche de mâchefer tamisé. Il reste ainsi un espace disponible de $0^m,45$ à $0^m,60$ de hauteur.

Comme un tel filtre offre une grande résistance, on fait généralement le vide en dessous, en mettant l'orifice d'écoulement en communication avec une chaudière de 4 à 6 mètres de capacité où une pompe à air fait le vide.

Dès que les boues sont déposées sur le filtre, on actionne la pompe à air, et la filtration commence. On a soin de boucher les fentes qui se produisent bientôt à la surface du dépôt, et de verser lentement de l'eau pour déplacer la soude caustique.

A Aussig, on obtient un résultat plus sûr en employant un filtre rond à la surface duquel un arbre vertical promène constamment des rabots pour empêcher la formation des fentes.

Il faut trois ou quatre heures pour dessécher le dépôt, on rend alors l'air et on renvoie les eaux de lavage dans la chaudière de caustification.

Autres méthodes de caustification. — Le grand degré de dilution auquel il faut amener les lessives pour obtenir une caustification complète est un inconvénient notable, puisqu'il faut ensuite évaporer toute l'eau.

Procédé Parnell. — Parnell a proposé de faire la caustification sous la pression de 3 atmosphères, et dit qu'on pourrait ainsi opérer à une densité de 1,2, sans être exposé à une réaction inverse. Le procédé essayé dans diverses usines n'a pas réussi.

Lunge l'a contrôlé par des expériences en petit et est arrivé aux résultats suivants qui contredisent les assertions de Parnell :

LIQUEUR INITIALE		LIQUEUR FINALE NaOH POUR 100 PARTIES DE SOUDE	
Na^2CO^3 POUR 100	DENSITÉ	I	II
PRESSION ORDINAIRE			
2	1,022 à 15°	99.4	99.3
5	1,052	99.0	99.2
10	1,107	97.2	97.4
12	1,127	96.8	96.2
14	1,150	94.5	95.5
16	1,169 à 30°	93.7	94
20	1,215	90.7	91
PRESSION CORRESPONDAN[illegible]EMPÉRATURE DE 148 A 153°			
10	1,107 à 1[illegible]	97.06	97.5
12	1,127	96.35	96.8
14	1,150	95.6	96.6
16	1,169 à 30°	95.4	94.8
20	1,215	91.66	91.61

On voit que le bénéfice dû à la pression est bien faible et ne compense pas le déchet dû à une concentration trop forte.

Caustification par l'oxyde de fer. — Löwig a montré qu'en calcinant au rouge clair du carbonate de sodium avec du sesquioxyde de fer, on élimine le gaz carbonique et qu'il se produit du ferrite de sodium, lequel, repris par de l'eau chaude, se dédouble en hydrate de soude et sesquioxyde de fer.

Il est essentiel d'employer un carbonate pur et du sesquioxyde de fer aussi pur que possible. Le procédé paraît donc indiqué pour la caustification du sel de soude produit par l'ammoniaque.

On commence par fritter le mélange pendant un quart d'heure au rouge cerise, puis on broie la masse, on la mélange intimement, et on la chauffe dans un four

moufle jusqu'à ce qu'un échantillon se montre exempt d'acide carbonique, ce qui arrive au bout de trois quarts d'heure environ.

Le produit est alors brun foncé et lourd : il est grossièrement pulvérisé. On le tasse dans un cylindre en tôle entouré d'un cylindre plus grand, au-dessus d'un filtre formé d'oxyde de fer et on l'arrose avec de l'eau froide pour éliminer les matières étrangères solubles ($NaCl$, Na^2SO^4, Na^2CO^3 non décomposé) ; l'eau froide n'attaque pas le ferrite. On remplit alors l'intervalle entre les deux cylindres par de l'eau que l'on porte à 80° ; peu à peu le ferrite s'échauffe et se décompose : on le lessive alors à l'eau chaude. Le liquide coule clair et peut être de suite concentré. Le résidu sert de nouveau pour caustifier de la soude.

Désulfuration des lessives. — La désulfuration se fait soit par injection d'air (voir au chapitre précédent), ce qui transforme le sulfure de sodium en hyposulfite qui est plus tard changé en sulfate ; il y a donc perte de soude utile et abaissement du titre de la soude ; soit par les oxydes métalliques. Dans le premier cas, on ne peut dépasser 70 à 72° anglais ; dans le second on atteint 76° (environ 95 à 96 pour 100 $NaOH$).

Le plus souvent on recourt à l'oxyde de zinc dissous dans la soude ou même au zinc métallique (voir le chapitre précédent). Ce procédé présente l'inconvénient que le sulfure de zinc se dépose très lentement : cependant on préfère généralement employer le zinc que le plomb trop coûteux et difficile à régénérer.

Concentration des lessives. — Autrefois, on commençait la concentration des lessives dans des générateurs et on utilisait la vapeur produite soit dans des moteurs, soit au chauffage. Ce mode de travail présente des inconvénients, car, à partir d'une certaine concentration, la lessive a une grande tendance à mousser et à être entraînée dans le courant de vapeur : de plus on sait que

les eaux alcalines passent entre les rivures des tôles et déterminent une usure rapide des générateurs. D'après Davis, on devrait cesser l'emploi de ce travail dès que la concentration amène la densité à 1,15 (19° B).

De plus, on ne doit employer que des lessives désulfurées, car le sulfure de sodium attaque énergiquement la tôle.

Dans beaucoup d'usines, on recourt maintenant à la concentration dans des appareils à effets multiples analogues à ceux des sucreries. On emploie des appareils à 3 ou 4 corps.

On ne pousse la concentration que jusqu'à 1,23 pour éviter la formation de croûtes salines sur les tubes. Dans ces conditions on peut admettre qu'il passe 35 à 40 calories par minute, par mètre carré et par degré de différence de température.

Mais, dans la plupart des usines anglaises, on emploie encore les chaudières en forme de bateau : ces chaudières sont en fonte ou en tôle : quelquefois la chaudière la plus voisine du foyer est en fonte, la seconde en tôle ; celle-ci est relevée de $0^m,15$ au-dessus de la première pour pouvoir l'alimenter : dans la chaudière de queue, on arrive à une concentration de 1,14 (18° B), dans la chaudière de tête, la concentration atteint une densité de 1,25 (29° B) : de là la lessive passe par un tuyau de 5 à 6 centimètres dans les chaudières *fortes*.

En Allemagne on emploie de préférence des chaudières plates.

Les chaudières fortes sont toujours en fonte : on les dispose en batteries chauffées par un foyer commun : chaque batterie est en cascade pour que la circulation des liquides soit automatique. Les chaudières les plus voisines du foyer sont pourvues de brise-mousses coniques pour éviter que le contenu déborde.

Une fois que la concentration devient considérable, il est difficile de se servir de l'aréomètre pour juger de la

concentration, on se guide d'après les indications du thermomètre.

D'après Hönigmann, le point d'ébullition des solutions de soude, sous la pression ordinaire est pour les mélanges suivants :

100 NaOH dans	10 H^2O	256°	100 NaOH dans	160 H^2O	126°
100	20	220,5	100	180	122
100	30	200	100	200	120
100	40	185,5	100	220	117
100	50	174,5	100	240	115
100	60	166	100	260	113
100	70	159	100	280	111,7
100	80	154	100	300	110,5
100	90	149	100	350	108,7
100	100	144	100	400	107
100	120	136	100	450	106
100	140	130			

Quand la température d'ébullition atteint 138° (D. 1,35 à 1,36 : 37° à 38° B) on couvre le feu et on laisse le liquide reposer dans la chaudière pour que les sels tombent au fond. La liqueur clarifiée est transvasée par un tuyau mobile dans un bac de décantation, et le sel déposé est ramassé avec des écumoires et jeté sur un filtre, d'où le sel égoutté est renvoyé au four à soude.

Les sels extraits des lessives concentrées consistent principalement en carbonate monohydraté et sulfate anhydre : ils ont d'après Davis la composition moyenne suivante :

Matières insolubles	0,38
Sulfite de sodium	2,73
Hyposulfite	0,31
Sulfate	29,58
Chlorure	3,98
Silicate	traces
Aluminate	traces
Carbonate	27,98
Hydrate	15,36
Eau (par différence)	19,68
	100,00

La quantité de sels ainsi déposés et retournant au four à soude représente environ 25 pour 100 du poids de la soude caustique obtenue.

Les dépôts qui se produisent dans le bac de décantation ont une composition très différente, c'est le chlorure de sodium qui domine et qui forme souvent plus de la moitié de la masse : ces dépôts sont peu abondants, aussi ne les extrait-on guère que tous les quinze jours.

On met quelquefois dans les chaudières fortes un peu de nitrate de soude qui servirait à faciliter le dépôt des sels et à empêcher les incrustations.

Travail dans la chaudière de fusion. — Les chaudières où s'achève le travail sont sensiblement hémisphériques : leur diamètre varie de 2 mètres à $2^m,80$ et leur profondeur de $1^m,10$ à $1^m,60$. L'épaisseur au fond atteint 70 millimètres. On doit choisir pour leur confection des fontes peu attaquables par les réactifs chimiques.

Quand la chaudière est de bonne qualité et le four bien construit, elle peut durer un an, surtout si l'on prend la précaution de la faire tourner dans son massif tous les deux mois pour que ce ne soit pas toujours la même partie qui soit exposée au feu : en effet, les parties brûlées finissent par s'user inégalement et se percer. Le fer paraît se dissoudre dans les lessives très concentrées avec dégagement d'hydrogène.

On doit protéger la chaudière contre le coup de feu par une voûte qui divise la flamme en deux courants qui enveloppent la chaudière et s'échappent par la partie opposée au foyer (fig. 77). La chaudière repose généralement sur une plaque de fonte, ce qui permet de la faire pivoter plus facilement.

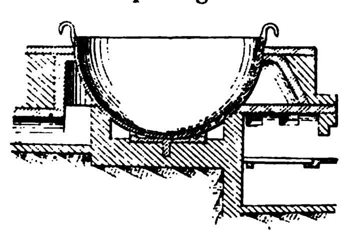


Fig. 77. — Fusion de la soude.

Ces chaudières sont alimentées avec la solution concentrée jusqu'à la température d'ébullition de 138° dans les chaudières *fortes*, et on maintient ces liqueurs en ébullition jusqu'à 160°. A partir de 145°, le liquide se recouvre d'une mousse rougeâtre ou noirâtre : dans la plupart des fabriques, on écume même quand on veut faire de la soude à 60° : ce travail est obligatoire quand on veut de la soude à 70° ; ces mousses consistent principalement en sulfite de sodium : on les lave avec des lessives faibles pour en extraire la soude entraînée.

Quand la température a atteint 160°, il est bon de couvrir le feu et de laisser la masse se clarifier : on pêche ainsi un mélange salin consistant principalement en chlorure de sodium accompagné de carbonate.

On recommence alors à chauffer, et quand la température d'ébullition atteint 180°, on a une masse qui fait complètement prise par refroidissement et qui titre déjà 53 pour 100 Na^2O. Cette masse est de couleur foncée et sirupeuse : elle tend à déborder. Il peut même arriver qu'une véritable explosion projette une partie du contenu : cet accident se présente surtout quand on introduit des liqueurs neuves et que les sels n'ont pas été convenablement extraits. L'ouvrier empêche la masse de déborder en promenant sa cuiller à la surface du liquide pour diviser les écumes et les faire retomber.

Quand la température atteint 205°, l'ébullition cesse presque complètement, et il ne se dégage plus que peu de vapeurs, bien qu'il reste environ 20 pour 100 d'eau : vers 240° la masse contient 60 pour 100 Na^2O (77,5 NaOH) et à 260° 64 pour 100 Na^2O : elle est devenue presque immobile, sauf qu'il se produit un léger frémissement vers les bords, et la température s'élève rapidement. Les bulles de vapeurs qui se dégagent projettent de petites particules de soude qui exercent une action très pénible sur la peau : en même temps la soude, en réagissant sur

les expériences de Lunge, ce sel est incapable de transformer le sulfite en sulfate jusqu'à ce que la température atteigne 360°. Il ne se formerait pas sensiblement d'hyposulfite par cette réaction. Ce sel déjà formé par l'action de l'air serait très stable et ne se transformerait qu'à une température relativement élevée, en sulfure et sulfite, le premier corps passant immédiatement à l'état de sulfite.

Quand il n'y a pas un excès de nitrate, le sulfite ne passerait à l'état de sulfate qu'à la température de 360°.

Quand on fait l'oxydation par l'air, si la machine soufflante est à piston humide, il faut prendre les plus grandes précautions pour éviter qu'il y ait entraînement d'eau jusque dans le bain de soude : on serait, en effet, exposé à des explosions très dangereuses. Une fois que l'air commence à passer, la soude est violemment agitée, la température s'élève fortement et atteint le rouge au bout de deux ou trois heures. L'oxydation est beaucoup plus lente que par l'emploi du nitrate : il faut généralement huit heures pour oxyder quand on part de bonnes lessives : mais si celles-ci sont fortement sulfurées, il faut parfois prolonger le soufflage pendant 36 heures.

S'il y a *sursoufflage*, il se forme un peu de manganate de soude que l'on détruit encore par une addition de soufre ou d'hyposulfite.

Dans le projet d'établissement de l'atelier, il faut compter sur une dépense de 750 à 900 mètres cubes d'air par tonne de soude.

Quand l'oxydation est terminée et le dépôt de sels produit, on prélève un échantillon et l'on en détermine l'alcalinité ; généralement on s'arrange pour qu'elle soit trop forte et pour qu'on ait à la corriger par une addition de sel marin.

La couleur de la masse varie du brun clair au rouge quand on ne cherche à produire que des soudes de qualité courante.

tout le nitrate est transformé en ammoniaque, l'eau intervient donc : il doit se former d'abord du nitrite :

$$Na^2S + 3NaAzO^3 = Na^2SO^3 + 3NaAzO^2,$$
$$Na^2S + NaAzO^2 + 2H^2O = Na^2SO^3 + NaOH + AzH^3,$$
$$4Na^2SO^3 + NaAzO^3 + 2H^2O = 4Na^2SO^4 + NaOH + AzH^3.$$

Mais si la température est plus élevée, il ne se produit que de l'azote et l'effet utile est moindre.

$$3Na^2SO^3 + 2NaAzO^2 + H^2O = 3Na^2SO^4 + 2NaOH + Az,$$
$$5Na^2SO^3 + 2NaAzO^3 + H^2O = 5Na^2SO^4 + 2NaOH + 2Az.$$

On voit donc qu'il y a intérêt à n'ajouter le nitrate que par petites doses successives pour éviter une surélévation locale de la température.

Il paraîtrait même qu'il y aurait intérêt, dans le cas de la préparation de soudes caustiques extra-riches, à scinder l'opération : on cesse d'ajouter le nitrate avant l'oxydation complète, et quand, d'après un essai préliminaire, on est arrivé aux trois quarts de l'oxydation. On s'arrange à ce moment pour que la température soit d'environ 475°. On donne alors un coup de feu pour rendre la matière très fluide, et on laisse déposer les sels en suspension. Il paraîtrait que le dépôt se fait mieux dans ces conditions. Puis on ajoute le dernier quart du nitrate nécessaire. La clarification se fait à une température de 700°, puis on laisse refroidir à 350° pour la coulée de la soude.

Dans quelques fabriques, on introduit, ainsi que nous l'avons vu, du nitrate dans les chaudières *fortes* : l'action du nitrate commence, en effet, vers 140° et se traduit par une réduction du nitrate à l'état de nitrite, et, comme on n'introduit dans ces chaudières qu'une petite partie du nitrate nécessaire, le nitrite seul est à considérer plus tard. Ce corps peut, dans les opérations suivantes, convertir le sulfure de sodium en sulfite, mais, d'après

caustifiée de nouveau. Le résidu, très ferrugineux, est perdu.

Soude pure. — La Compagnie Magnesum metal de Manchester produit une soude chimiquement pure en partant du sodium. Pour cela on dépose une très petite quantité d'eau distillée dans une capsule hémisphérique d'argent, de 18 litres environ de capacité, et l'on y projette des fragments de sodium de 35 millimètres de côté, en ayant soin de refroidir extérieurement le vase par un courant d'eau froide. On évite ainsi des explosions violentes. Le métal se transforme en une masse laiteuse, à laquelle on ajoute successivement du sodium et quelques gouttes d'eau. On trouve dans le récipient un résidu blanchâtre recouvert de quelques gouttes d'eau, que l'on chauffe au rouge et que l'on coule dans une lingottière.

SOUDE CAUSTIQUE JAUNE (*Cream caustic*)

Revenons maintenant aux lessives rouges qui ont servi de point de départ aux premières fabriques de soude caustique. Tant que la demande n'a pas été très considérable et, par suite, le prix de vente assez élevé, on a pu préparer avec ces lessives rouges une soude blanche, en laissant les sels se déposer lentement et portant pendant longtemps le bain à la température la plus élevée possible et le plus longtemps possible. Dans les usines allemandes on concentre les lessives et on ne les traite ni par l'air ni par le salpêtre ; tout le travail d'oxydation est fait par une oxydation directe dans les matières fondues.

Plus souvent, on mélange les lessives rouges avec des lessives brutes, on caustifie le mélange par la chaux et on traite la masse par les méthodes indiquées ci-dessus pour produire de la soude à 70 pour 100. Mais on traite aussi les lessives jaunes en vue de la production de soude caustique ; dans ce cas, on caustifie par la chaux ou même

on supprime cette opération, puisque les lessives rouges sont déjà caustiques.

Les lessives rouges sont clarifiées dans une longue chaudière-bateau, puis transvasées dans une chaudière analogue à foyer spécial et, de temps en temps, on pêche les sels séparés. Quand le liquide résiduel a atteint une densité de 1,35 (38° B) ou une température de 121°, on cesse de chauffer et on pêche les sels précipités.

Les sels éliminés, on chauffe de nouveau, on ajoute de 150 à 200 kilogrammes de nitrate de soude par tonne de soude caustique et l'on concentre jusqu'à la densité 1,47 (46° B) ou jusqu'à une température de 131°, puis on laisse reposer une ou deux heures. Les sels lavés, pour être débarrassés du nitrate, sont séchés et retravaillés pour soude caustique.

Les lessives claires sont concentrées, comme ci-dessus, dans les chaudières en fonte et dégagent par fusion beaucoup d'ammoniaque ; elles fournissent une matière colorée en jaune. On ajoute alors toute la quantité de nitrate nécessaire et l'on concentre jusqu'à production de soude à 60°.

CHATITRE XV

LA SOUDE A L'AMMONIAQUE

Généralités. — La fabrication du *sel de soude* par la méthode dite *à l'ammoniaque* repose sur l'insolubilité relative du bicarbonate de sodium dans une dissolution de sel marin chargée de monocarbonate et de chlorhydrate d'ammonium.

La réaction peut d'ailleurs s'exercer entre le bicarbonate d'ammonium solide et une solution de sel marin, ou entre la même solution de sel marin chargée d'ammoniaque et un courant d'anhydride carbonique.

Comme réaction de laboratoire, le procédé est très simple. Il suffit, en effet, de prendre du bicarbonate d'ammonium réduit en poudre et de l'arroser par une solution presque saturée de chlorure de sodium, pour voir la masse se solidifier avec absorption de chaleur, et obtenir du bicarbonate de sodium emprisonnant une eau-mère chargée de chlorure de sodium, de chlorure d'ammonium et de bicarbonate d'ammonium en excès.

Mais, l'insuccès de nombreuses tentatives montre que le procédé, en apparence si simple, est, somme toute, très compliqué, surtout en ce qui concerne la récupération de l'ammoniaque.

Il semble qu'une des premières tentatives industrielles remonte à 1836 : d'après Mond (J. S. Ch. Ind. 1885) John Thom, chimiste à l'usine Turnbull et Ramsay, à Camlachie (Écosse) aurait préparé journellement environ

100 kilogrammes de *cristaux de soude* en faisant réagir du bicarbonate d'ammonium, du sel marin et un peu d'eau, pressant la masse saline obtenue dans des sacs, pour obtenir du bicarbonate de sodium, et évaporant l'eau-mère, puis la mélangeant avec de la craie et la calcinant dans des cornues pour régénérer le carbonate d'ammonium.

Ce procédé, si simple, en apparence, si l'on ne tient pas compte des conditions industrielles, et du prix des matières premières perdues, dont la plus coûteuse est l'ammoniaque, excita l'émulation d'un grand nombre de chimistes industriels, et nous voyons se reproduire un grand nombre de brevets, spécialement aux environs de 1850.

Une des tentatives les plus intéressantes est celle de Schlœsing et Rolland qui montèrent, en 1855, une usine expérimentale à Puteaux, près de Paris : il semble que c'est dans cette usine que fut tentée la première fabrication continue du sel de soude par cette méthode. Comme leurs prédécesseurs, ces inventeurs furent arrêtés par de nombreuses difficultés pratiques, qu'ils avaient définivement résolues, et ils auraient pu monter sur les salines de l'Est une usine sérieuse si, d'une part, des difficultés fiscales, d'autre part, le désappointement bien naturel d'une partie des premiers actionnaires, habitués à des opérations commerciales et non aux risques que comporte une industrie chimique à créer, n'avaient découragé les inventeurs. Si bien qu'après avoir fabriqué, dans la seconde année de marche 230 tonnes de soude à un prix très rémunateur, la société cessa d'exister. Mais nous devons aux inventeurs une étude magistrale sur cette industrie, publiée en 1868 dans les *Annales de physique et de chimie* et qui nous permettra d'éclairer la théorie de ce procédé.

En 1878, Schlœsing a repris l'étude de cette fabrica-

tion, et, comme il arrive souvent, l'a amenée à un progrès certain par un retour en arrière, c'est-à-dire par la séparation de la fabrication du bicarbonate d'ammonium et de la réaction de ce sel sur le sel marin, ce qui permet de supprimer les principales difficultés de l'industrie de la soude : ce procédé, essayé d'abord à Saint-Denis, dans l'usine de la Compagnie Malétra, a été appliqué avec succès à Middlesborough, jusqu'à la mort du possesseur de l'usine et l'acquisition de celle-ci par Mond.

Entre temps, Ernest Solvay et son frère essayaient, sans savoir, ont-ils affirmé, que des tentatives antérieures eussent été faites, la méthode à l'ammoniaque : leur premier brevet paraît avoir été pris en Belgique en 1861, et la première exploitation industrielle fut établie en 1863 à Saint-Josse-en-Nodde, près de Bruxelles. Les résultats paraissent avoir été plus que médiocres, et Solvay dépensa, dans ces premiers essais, toutes ses ressources, ainsi que celles de sa famille. Acharné à son œuvre, il vainquit les premières difficultés et put monter à Couillet, près de Charleroy, une usine plus importante en 1865, mais ce n'est que vers 1873 qu'avec la collaboration de son frère Alfred et de l'ingénieur Hanrez, il put créer à Varangéville, près de Nancy, une usine devenue colossale, d'où sont dérivées beaucoup de sociétés filiales, modifiant de fond en comble la situation économique de l'industrie des produits alcalins.

Beaucoup d'usines ont été montées en suivant exactement les méthodes de Solvay et surtout employant spécialement sa colonne verticale de carbonatation : mais ce point n'est pas essentiel, puisque certaines fabriques florissantes n'y recourent pas. En tout cas, toutes les fabriques travaillant par la méthode dite de Solvay suivent les données contenues dans la publication de Schlœsing et Rolland, sauf que quelques-unes font,

suivant l'ancienne méthode de Solvay, emploi d'un excès de sel marin, pour obtenir une utilisation meilleure de l'ammoniaque et un sel plus filtrable, mais aux dépens de la pureté du sel de soude. D'après le Wagner's Jahresbericht, il semble bien que les usines allemandes aient renoncé à ce procédé.

Théorie de la fabrication. — Laissant, pour le moment, de côté le procédé de Schlœsing de 1878, on peut diviser en un certain nombre d'opérations distinctes la production du carbonate de sodium par la méthode dite à l'ammoniaque.

1° Production d'une saumure à peu près saturée, contenant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium, et par suite débarrassée de chaux et de fer, ainsi que d'une grande partie de la magnésie apportés par le sel

2° Action sur cette saumure d'un courant de gaz carbonique qui tend à transformer l'ammoniaque en bicarbonate. A mesure que ce sel se produit, il réagit sur le chlorure de sodium et donne, par double décomposition, du bicarbonate de sodium très peu soluble dans l'eau mère et du chlorhydrate d'ammoniaque plus soluble. Toutefois, si l'on employait une saumure absolument saturée, ou si l'on introduisait du sel de soude dans la saumure en partie épuisée pour la saturer à nouveau, il y aurait précipitation de chlorhydrate d'ammoniaque.

3° Filtration et lavage du bicarbonate de sodium, de façon à en éliminer aussi complètement que possible l'eau-mère ammoniacale.

4° Torréfaction du bicarbonate, pour le transformer en carbonate neutre et dégager l'anhydride carbonique.

1° Traitement des eaux-mères ammoniacales pour en dégager toute l'ammoniaque.

6° Calcination de calcaire pour obtenir, d'une part, la chaux nécessaire pour revivifier l'ammoniaque combinée

à l'état de chlorhydrate, d'autre part l'anhydride carbonique.

Ainsi, abstraction de faibles pertes en ammoniaque, il ne sort de l'usine que du sel de soude très pur d'une part, et d'autre part, du gaz azote avec un peu d'anhydride carbonique et du chlorure de calcium, jusqu'ici inutilisé, et que l'on peut, sans inconvénient grave, laisser écouler dans les cours d'eau de quelque importance, après l'avoir dépouillé, par un long séjour dans de vastes bassins, de l'excès de chaux libre qu'il contient.

D'après cet exposé succint, les différentes phases de l'opération paraissent très simples et l'on pourrait s'étonner que tant de tentatives infructueuses aient précédé le succès de Solvay.

En réalité on se heurte à un grand nombre de difficultés pratiques. Voyons celles qui sont d'un ordre général.

La réaction doit se faire entre quantités équivalentes de chlorure de sodium et de bicarbonate d'ammonium. Il faut donc un jaugeage très rigoureux et une analyse minutieuse des liquides à leur entrée dans les carbonateurs. Il faut, de plus, que la carbonatation soit complète, sinon le précipité, au lieu d'être grenu, serait très fin, presque boueux et se prêterait fort mal à la filtration et au lavage.

Nous avons vu ci-dessus, que la saumure ne doit pas être complètement saturée.

Dans presque tous les procédés connus, la carbonatation est commencée avec les gaz du four à chaux, qui peuvent contenir de 28 à 32 pour 100 d'anhydride carbonique, mais elle ne peut être terminée qu'avec du gaz carbonique, aussi pur que possible. En effet, l'ammoniaque perd peu à peu sa faculté d'absorption à mesure qu'on approche de la saturation et que le taux de ce corps, existant dans la

saumure à l'état libre ou de monocarbonate, diminue par suite de la production de chlorhydrate.

Pour se procurer cet anhydride carbonique presque pur, le fabricant est obligé de calciner le bicarbonate en vase clos, et obtient facilement un gaz titrant de 90 à 95 pour 100 CO^2; mais le travail est rendu difficile et coûteux ; il en a une autre source qui est fournie par la décomposition du bicarbonate d'ammonium dissous dans les eaux-mères.

Solvay et d'autres industriels tournent la difficulté en faisant agir le gaz carbonique sous une assez forte pression et ne faisant l'évacuation que d'une façon intermittente pour prolonger le temps de contact. Mais nous avons vu quelle dépense de force consomme la compression d'un gaz à travers une grande colonne de liquide.

La réaction du gaz carbonique sur l'ammoniaque dissoute dégage par molécule de gaz carbonique fixé sous forme de bicarbonate solide + 21,6 calories ; d'autre part la réaction saline se traduit par :

$$\underbrace{\underset{96,2}{NaCl} + \underset{205,6}{AzH^4,H,CO^3}}_{301,8} = \underbrace{\underset{227,0}{NaHCO^3} + \underset{72,7}{AzH^4Cl}}_{299,7}$$

Cette seconde réaction tend à déterminer un léger refroidissement, mais insignifiant vis-à-vis du dégagement de chaleur causé par la première ; or si, dans les premières phases de la carbonatation, la température peut s'élever impunément à 30° et même 40° ; l'opération doit s'achever à 20° au maximum pour que la carbonatation soit complète. On doit donc disposer les appareils de façon qu'ils soient soumis à une réfrigération énergique.

Nous avons vu que le liquide absorbant devient de plus en plus paresseux à mesure que la carbonation s'avance : il faut donc mettre le gaz carbonique en contact avec la matière absorbante aussi intimement que possible : on y

arrive par deux moyens, soit en divisant le liquide dans le courant gazeux au moyen de *barattes*, soit en forçant le gaz à passer à l'état de bulles dans le liquide en repos, ou dans le liquide en mouvement.

La réaction du carbonate d'ammonium sur le sel marin est forcément limitée par celle du bicarbonate de sodium sur le chlorure d'ammonium, réaction d'autant plus énergique que la proportion du dernier sel devient plus grande dans l'eau-mère et que la température est plus élevée. La réaction entre équivalents égaux de bicarbonate d'ammonium et de chlorure de sodium ne peut donc jamais être complète ; mais il s'établit un équilibre qui dépend de la températnre et du degré de concentration de la liqueur.

S'il y a environ 31 pour 100 de chlorure de sodium pour 100 d'eau, entre la température de 15° à 20°, la réaction s'arrête quand les deux tiers du sel sont décomposés et il reste dans l'eau-mère un tiers du bicarbonate d'ammonium mis en œuvre. Une température plus élevée diminue le rendement.

Quelque soit le soin apporté au lavage, il reste toujours, dans le bicarbonate de sodium, une petite quantité d'eaux-mères. Pendant la calcination, le chlorhydrate d'ammoniaque ainsi retenu est transformé en carbonate d'ammonium volatil et en chlorure de sodium. La teneur en chlorure du sel de soude obtenu sera donc d'autant plus grande que le bicarbonate contenait plus de chlorhydrate d'ammoniaque : il convient par suite d'éviter, comme il a été dit plus haut, l'emploi d'un excès de chlorure de sodium puisqu'il en résulte la précipitation de chlorhydrate d'ammoniaque, et il faut pousser la carbonatation à fond pour obtenir un sel facile à filtrer et à laver.

Dans tous les cas, les gaz dégagés par la calcination doivent être soumis à la récupération de l'ammoniaque,

ou rentrer dans le travail si l'on a besoin de l'anhydride carbonique qu'ils contiennent.

Bien que la décomposition du bicarbonate de sodium commence à une température peu élevée, on est obligé de maintenir le four de torréfaction assez chaud pour assurer le départ complet de l'anhydride carbonique et donner au sel de soude une densité satisfaisante.

La régénération de l'ammoniaque doit surtout préoccuper le fabricant. Ce réactif est, en effet, coûteux et il faut une grande surveillance pour éviter d'en perdre plus de 1 pour 100.

Nous avons vu que, le plus souvent, les eaux-mères contiennent un tiers de l'ammoniaque à l'état de bicarbonate et deux tiers à l'état de chlorydrate.

Si l'on se reporte à ce qui a été dit tome I au sujet de la distillation de l'ammoniaque, on verra qu'en chauffant une solution de bicarbonate aux environs de 55° à 60°, on n'en dégage que de l'acide carbonique. On peut donc, si on le juge utile, diviser la régénération continue de l'ammoniaque en trois phases. Dans la première, les liquides traversent un petit appareil à distiller à 3 ou 5 compartiments, dans le bas duquel on injecte un courant de vapeur de façon que le compartiment supérieur soit porté à une température maximum de 50° à 60°. Dans ces conditions, on élimine de l'anhydride carbonique pur. Dans la seconde, un deuxième distillateur semblable reçoit les liqueurs provenant du premier et on achève d'y chasser le gaz carbonique par une petite quantité de vapeur, de façon à porter la masse à 100° : on distille ainsi l'ammoniaque avec un très léger excès de gaz carbonique. Dans le cas où on n'élimine pas préalablement le gaz carbonique, on a vu tome I que les gaz doivent s'échapper à la température minima de 70°, sinon il y aurait cristallisation de carbonate d'ammonium dans la conduite.

Enfin, il s'agit de décomposer le chlorhydrate d'am-

moniaque. C'est l'opération la plus délicate, car il faut, d'une part, introduire assez de chaux pour être sûr de décomposer tout le chlorydrate et, d'autre part, éviter d'en employer un excès qui ne ferait que causer des difficultés en obstruant peu à peu, par des dépôts, les compartiments de l'appareil à distiller. Il semble que, dans le cas de bons appareils, un excès de 1 gramme $Ca(OH)^2$ par litre dans les liquides épuisés est suffisant.

La chaux doit être aussi bien éteinte que possible : il faut même qu'elle soit amenée à l'état de lait ou de pâte absolument homogène sans grains. On doit donc attacher la plus grande importance à la cuisson et à l'extinction, ainsi qu'à la nature du calcaire.

Comme l'action de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque dégage beaucoup de chaleur, et que le liquide est déjà à 100°, il se produit une ébullition tumultueuse : il convient donc de faire arriver la chaux dans un compartiment très élevé pour éviter un fort entraînement de mousses. Si même on opère la distillation en trois opérations distinctes, il convient de faire le mélange dans un appareil extérieur arrosé d'eau pour ne pas avoir un échauffement exagéré des liquides.

La quantité de vapeur d'eau qui accompagne les gaz dégagés doit être soigneusement réglée pour qu'on ne soit pas exposé à faire varier le titre des saumures. Il convient donc de faire passer les vapeurs par un bon détendeur, et de régler automatiquement ou à la main l'introduction de la vapeur d'eau d'après la température des vapeurs produites.

Si l'on divise la distillation en 3 opérations, les quantités d'eau à introduire pour 58^{kg},5 de sel marin mis en œuvre sont respectivement :

Dans le premier distillateur, 34 kilogrammes de vapeur dont 0,7 sont entraînés par le gaz carbonique. Il y a environ 1 kilogramme de bicarbonate de sodium dans les eaux-

mères, ce sel se transforme sous l'action de la chaleur en 0,7 de sel marin et 0,9 de bicarbonate d'ammonium qui se dissocie, en réagissant sur 0,6 de chlorydrate d'ammoniaque ;

Dans le second distillateur, 6 kilogrammes de vapeur qui vont se condenser avec l'ammoniaque ;

Dans l'appareil à chaux, on peut compter introduire pratiquement $24^{kg},4$ CaO (au lieu du chiffre théorique 18,6) amenant $7^{kg},86$ d'eau d'hydratation et $32^{kg},5$ d'eau libre. La réaction met en liberté $11^{kg},8$ d'eau ;

Enfin dans le grand distillateur, 85 kilogrammes de vapeur pour la distillation de l'ammoniaque.

D'après les données ci-dessus, Schlœsing et Roland ont donné, dans leur mémoire, la statistique suivante des diverses opérations. (V. tableaux pages 472 et 473.)

La densité étant 1,117, il en résulte que 1 litre contient $70^{gr},5$ d'ammoniaque. Quand le titre ammoniacal baisse, on doit réintroduire de nouvelle ammoniaque par le bac qui alimente le distillateur.

Les liquides filtrés par les centrifuges ont pour densité 1,118 et contiennent par litre :

Eau	100	
Sel marin	10,2	
Sel ammoniacal	18,6	
Ammoniaque	2,95	9,60
Gaz carbonique	6,65	
Bicarbonate de sodium	0,50	
	138,90	

Or 0,5 de bicarbonate de sodium correspondant à 0,1 AzH^3, on doit donc trouver dans les liquides filtrés, ayant la densité indiquée, une alcalinité correspondant à $0^{gr},245$ AzH^3 dans 10 centimètres cubes. Quand ce taux est dépassé, c'est que la carbonatation n'a pas été poussée à sa limite.

ENTRÉES		SORTIES	
DISTRIBUTEUR DE L'EAU SALÉE			
		Allant aux absorbeurs	Allant au condenseur à ammoniaque
		—	—
Eau.	188	94	94
Sel marin.	58,5	29,25	29,25

CONDENSEUR A AMMONIAQUE

ENTRÉES	Venant du distributeur	Venant des distillateurs	SORTIES: Allant aux absorbeurs
	—	—	—
Eau.	94	6	100
Sel marin.	29,25	»	29,25
Gaz ammoniac.	»	17	17
Gaz carbonique.	»	4	4

ABSORBEURS

ENTRÉES	Venant du distributeur	Venant du condenseur à ammoniaque	Venant du four à chaux	Venant du torréfacteur	Venant des distillateurs	Total	SORTIES: Allant à la filtration
	—	—	—	—	—	—	—
Eau.	94	100	»	»	»	194	194 — 12 (retenu par la réaction). 182
[illegible] marin.	29,25	29,25	»	»	»	58,5	(Un tiers du sel employé). 19,5
[illegible] ammoniac.	»	17	»	»	»	17	
[illegible]	»	4	15	14,37	8,8	42,17	[illegible]

Sel marin	19,5	»	19,5
Sel ammoniac	35,7	»	35,7
Carbonate d'ammoniaque	18,3	»	18,3
Bicarbonate de sodium	56	55	1

TORRÉFACTION

	Venant des centrifuges	Allant à la dissolution du sel	Allant au gazomètre	Allant au magasin
	—	—	—	—
Eau	14	»	»	»
Bicarbonate de sodium	55	19,2	»	»
Gaz carbonique	»	»	14,4	»
Carbonate de sodium	»	»	»	34,7

DISTILLATION

	Venant des centrifuges	Venant des générateurs	Venant du four à chaux	Total	Allant au condenseur	Allant au gazomètre	Allant à la rivière	Total
	—	—	—	—	—	—	—	—
		34	7,86					
		6	32,5					
		85						
Eau	191,5	125	40,36	356,86	6	»	350,86	356,86
Sel	19,5	»	»	»	»	»	19,5 + 0,7	20,2
Sel ammoniac	35,7	»	»	»	»	»	»	»
Carbonate d'ammonium	18,3	»	»	»	»	»	»	»
Bicarbonate de sodium	1	»	»	»	»	»	»	»
Chaux vive	»	»	24,44	»	»	»	6,05	»
Gaz ammoniac	»	»	»	»	17	»	»	»
Gaz carbonique	»	»	»	»	4	8,8	»	12,8
Chlorure de calcium	»	»	»	»	»	»	»	36,4

Dans un travail plus récent, Schreib (*Zeitschr. f. angew. Ch.*, 1888, p. 283 et 1889 pages 445 et 485) a étudié l'influence de l'ammoniaque sur la solubilité du sel marin et de la concentration sur l'état final d'équilibre, et montré qu'on ne peut jamais carbonater plus que les $\frac{4}{5}$ du sodium. Le résultat dépend à la fois de la température et du rapport de l'ammoniaque au sel marin, il est indépendant de la pression.

La solubilité du sel marin diminue notablement en présence de l'ammoniaque ainsi que le montre le tableau suivant de Schreib, où les chiffres représentent des grammes dans 100 centimètres cubes de dissolution à 15°.

AMMONIAQUE	SEL MARIN	$\frac{AzH^3}{NaCl}$	AMMONIAQUE	SEL MARIN	$\frac{AzH^3}{NaCl}$
gr.	gr.		gr.	gr.	
3,5	29,5	0,402	8	26,8	1,009
4	29,2	0,463	8,5	26,4	1,089
4,5	28,9	0,524	9	26,1	1,167
5	28,6	0,592	9,5	25,7	1,248
5,5	28,3	0,657	10	25,4	1,330
6	28,0	0,724	10,5	25,1	1,400
6,5	27,7	0,791	11	24,8	1,498
7	27,4	0,862	11,5	24,4	1,593
7,5	27,1	0,933	12	24,1	1,685

Ainsi, dans les conditions de la pratique où le rapport $\frac{AzH^3}{NaCl}$ est très voisin de l'unité, les conclusions de ce tableau sont très voisines de celles déduites du mémoire de Schlœsing et Rolland. Il eût toutefois été intéressant que l'auteur eût étudié non pas l'influence de l'ammoniaque pure, mais celle de l'ammoniaque plus ou moins carbonatée.

Schreib s'est proposé ensuite, *par des expériences en petit,* d'étudier la relation qui existe entre le rendement et la concentration à la température de 18°, en poussant la carbonatation à fond.

Le tableau suivant est relatif à des solutions saturées.

NUMERO	LIQUEUR PRIMITIVE			LIQUEUR FINALE				DEGRÉ de DÉCOMPOSITION	Na^2CO^3 GRAMMES par litre
	DEGRÉ Baumé	AzH^3	NaCl	DEGRÉ Baumé	AzH^3	NaCl	AzH^4Cl		
		o/o	o/o		o/o	o/o	o/o		
1	22,4	3,4	29,6	21,4	0,6	20,1	9,1	33,1	90,0
2	21,0	4,5	28,9	20,2	1,0	17,9	10,8	40,0	»
3	20,8	4,9	28,6	»	»	14,8	14,9	52,3	»
4	19,1	5,9	27,9	»	»	11,0	16,8	62,5	»
5	19,0	6,1	27,6	17,2	0,7	11,0	16,4	62,0	»
6	19,0	6,3	27,4	17,1	1,2	10,9	16,4	62,5	138
7	18,9	6,6	27,3	»	1,3	10,2	16,1	63,1	146
8	18,7	6,8	27,4	»	»	9,9	19,0	67,6	156
9	18,4	7,2	27,2	»	1,3	9,3	17,9	67,8	154
10	17,4	8,9	25,8	»	1,3	7,4	18,8	73,6	168
11	14,4	11,5	24,3	»	1,3	7,3	18,5	73,6	145
12	13,4	13,2	23,5	»	2,9	9,5	14,2	62,0	132

Il semble que l'auteur ne s'est pas aperçu que, dans les derniers essais, il s'est précipité du chlorhydrate d'ammoniaque, en même temps que du carbonate.

Il résulte de ces essais qu'une faible teneur en ammoniaque rend la carbonatation rapide, mais naturellement le rendement est faible, puisque la quantité nécessaire d'un des réactifs est en défaut.

Si la teneur en ammoniaque est exagérée, le rendement s'élève, mais aux dépens d'un entraînement d'ammoniaque sous forme de chlorhydrate et de carbonate solides : on est donc exposé à une perte d'ammoniaque, sous forme volatile, si l'on conserve quelque temps le sel avant de le torréfier, d'une part par suite de

la présence de carbonate d'ammonium, d'autre part par la réaction du bicarbonate de sodium sur le chlorhydrate d'ammoniaque : la masse a une forte odeur ammoniacale : enfin, lors de la calcination, il se produit une réaction entre le bicarbonate de sodium produit et le chlorhydrate d'ammoniaque qui risque de causer une perte d'ammoniaque et, en tout cas, abaisse le titre du sel de soude.

Schreib a ensuite essayé les réactions entre liqueurs étendues :

LIQUEUR PRIMITIVE			LIQUEUR FINALE		
DEGRÉ BAUMÉ	AzH^3	NaCl	NaCl	AzH^4Cl	DEGRÉ de DÉCOMPOSITION
	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100	
15,8	5,9	22,9	7,4	15,2	69,1
13,6	6,8	20,5	5,9	14,7	70,3
14,8	7,2	22,6	6,9	15,3	70,5

Il en résulterait que, pour une même teneur en sel, le degré de décomposition serait un peu plus élevé, mais, par contre, la carbonatation est plus difficile, le rendement est plus faible, et, par suite, les frais de fabrication plus élevés.

Il ne faut pas d'ailleurs admettre qu'en grand on puisse atteindre les rendements indiqués par ces expériences. Dans les essais de Schreib, on trouve les limites maxima de l'équilibre chimique, mais il convient de remarquer que dans la pratique il est nécessaire de déplacer les eaux mises en présence d'un précipité qui devient soluble dans l'eau dès que l'eau-mère est éliminée, si bien que le rendement ne peut jamais atteindre les nombres indiqués ci-dessus et que 66 pour 100 paraît le maximum à admettre.

A la suite de Solvay, Schreib fait remarquer qu'une solution ammoniacale, saturée de sel marin, peut, après la carbonation, redissoudre du sel marin et précipiter une nouvelle quantité de bicarbonate de sodium. Le fait est absolument exact et on peut ajouter que, par suite d'une addition de chlorure de sodium dans la liqueur finale, on obtient un bicarbonate de sodium plus grenu et plus facile à filtrer. Mais il faut bien remarquer que par le fait même, on détermine la précipitation de chlorhydrate d'ammoniaque et que, par suite, le sel de soude obtenu est notablement moins pur ; aussi la plupart des usines allemandes luttant au point de vue de la pureté ont renoncé à cette addition, malgré les facilités de travail qu'elle procure.

On arrive donc à transformer pratiquement les 2/3 du sel marin mis en œuvre en sel de soude. Nombre de procédés ont été proposés pour récupérer le dernier tiers. Nous en avons étudié quelques-uns au point de vue de la régénération de l'ammoniaque. Il ne semble pas que, jusqu'ici, la récupération du chlorure de sodium soit fructueuse, autant du moins, que les usines sont fondées sur un gisement fournissant une solution saturée de sel marin.

Au reste, dans la lutte entre le procédé Leblanc et le procédé à l'ammoniaque, il faut bien considérer que si la nouvelle méthode consomme plus de sel marin, elle peut le consommer à l'état de dissolution et qu'elle économise les frais de concentration et de cristallisation, qu'elle n'a pas à tenir compte de soufre mis en œuvre et incomplètement récupéré et que les dépenses en combustible sont incomparablement moindres.

Nous verrons d'ailleurs que si, dans les procédés habituels, la perte de chlore est forcée, la méthode de Schlœsing indique que l'infériorité actuelle n'est que temporaire.

CHAPITRE XVI

PRATIQUE DE LA FABRICATION DE LA SOUDE A L'AMMONIAQUE

Il est clair que la transformation du chlorure de sodium en bicarbonate peut être réalisée de bien des façons que nous ne pouvons pas toutes étudier.

Préparation de la saumure ammoniacale. — Le chlorure de sodium entre en œuvre soit sous forme solide, soit sous forme de solution riche.

D'autre part, le bicarbonate d'ammonium peut être fabriqué à part, ou dans la solution salée même rendue préalablement ammoniacale, puis traitée par un excès de gaz carbonique, de façon que le bicarbonate d'ammonium réagisse, à mesure qu'il se forme, sur le chlorure de sodium et qu'il n'en reste en dissolution que la quantité correspondant à l'équilibre final.

Au reste, la saumure ammoniacale peut être obtenue de deux façons : soit en saturant la saumure avec de l'ammoniaque gazeuse, soit en dissolvant le sel marin dans une solution ammoniacale plus ou moins carbonatée. Comme cette solution produite par la régénération de l'ammoniaque n'arrive jamais même à constituer du protocarbonate, la présence d'acide carbonique a peu d'importance.

Toutefois, ce n'est qu'exceptionnellement que l'on emploie le sel solide et relativement pur : cela ne se pourrait qu'au voisinage des salines où le sel brut a peu

de valeur et présente une grande pureté, comme à Neu-Stassfurt où l'on extrait du sel brut à 98 pour 100. Cela se présente également près des salines du Midi de la France, où le sel est obtenu à peu de frais sur place.

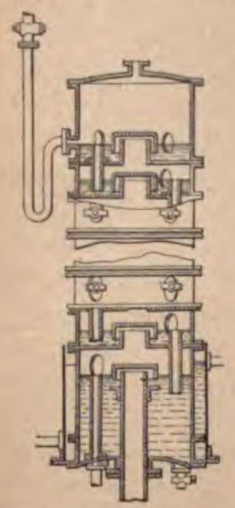
Dans la plupart des cas, la grande économie du procédé à l'ammoniaque consiste dans l'emploi direct des eaux salées, économisant l'extraction du sel et sa dissolution. C'est ainsi qu'on assigne à Varangéville à 1 000 kilogrammes d'eau salée pompée à la surface du sol la valeur de 2 francs, dans le Cheshire celle de 6 *d* (1 fr. 20), y compris le bénéfice du propriétaire de la mine et les frais de pompage. Il est vrai qu'en France et en Italie, le sel en solution est frappé d'un impôt de 10 francs par 100 kilogrammes pour la quantité théoriquement utilisable, soit les deux tiers de la quantité mise en œuvre. En Allemagne, l'industrie est plus favorisée, le sel industriel n'y paie pas d'impôt, et il n'y a pas de frais de dénaturation pour les eaux salées (soolen). Il faut toutefois souvent ajouter à ces eaux un peu de sel solide pour les amener à la richesse voulue.

Les eaux salées naturelles ne sont généralement pas assez pures pour l'emploi, à cause de leur teneur en chaux, magnésie et oxyde de fer. La magnésie surtout est nuisible, parce qu'elle forme avec le carbonate de sodium et le sel marin des incrustations dans les appareils. Il est donc essentiel de débarrasser d'abord les eaux salées de ces composés ; le mieux est de le faire avant d'y introduire de l'ammoniaque.

Dans ce but les eaux brutes sont amenées dans de grands réservoirs, où on les met, de suite, en contact avec la quantité de chaux en lait nécessaire pour précipiter la magnésie, puis on les additionne de carbonate d'ammonium en quantité suffisante pour transformer les sels de chaux en carbonate de calcium et sulfate d'ammonium ; on emploie, dans ce but de l'eau salée

qui a servi à retenir les vapeurs ammoniacales en queue des appareils de carbonatation. Le mélange se fait mécaniquement ou par l'effet d'une soufflerie, et on abandonne le liquide au repos pour qu'il se clarifie. On achève la purification par le passage des liquides dans des appareils de décantation continue, ou des filtre-presses : les résidus sont délayés et envoyés à un appareil de distillation pour restituer l'ammoniaque qu'ils retiennent.

Si l'on est obligé d'employer le sel solide, on peut recourir au procédé suivant : la solution de sel se fait dons un vase relativement plat en bois ou en pierre divisé par des cloisons verticales en 6 compartiments de façon à former un lessivoir méthodique : on obtient ainsi une solution saturée, c'est-à-dire trop forte, qu'on ramène à la concentration voulue en faisant couler un filet d'eau dans le dernier bassin de façon à obtenir une solution titrant 23° à 24° B. Les liqueurs sont ensuite filtrées.


Fig. 78. — Condensation méthodique de l'ammoniaque.

Les eaux salées ainsi traitées sont ensuite chargées de gaz ammoniac provenant des appareils de régénération et apportant, comme nous l'avons vu au chapitre précédent une notable quantité d'acide carbonique.

La condensation de l'ammoniaque peut se faire méthodiquement dans un appareil à colonne analogue aux appareils de distillation (fig. 78), que l'on prend souvent la précaution de refroidir par une enveloppe d'eau à la partie inférieure, afin d'absorber les 500 calories environ que dégage la dissolution de l'ammoniaque.

Il convient toutefois de ne pas chercher à refroidir trop le liquide afin de faciliter la cristallisation du carbonate de calcium.

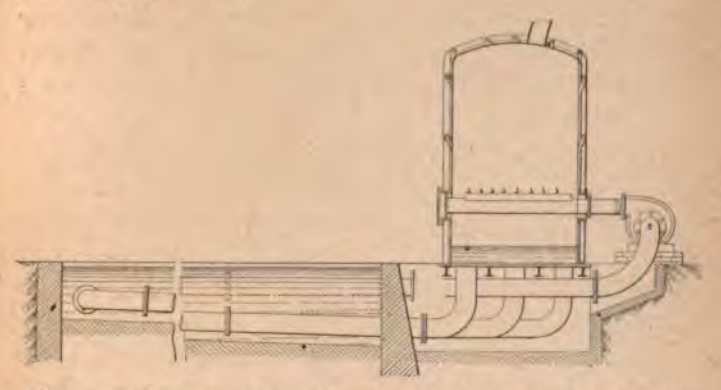


Fig. 79. — Condenseur d'ammoniaque de Schlœsing (coupe longitudinale).

Schlœsing a employé à Saint-Denis un dispositif différent, consistant à disperser le liquide absorbant dans les vapeurs ammoniacales (fig. 79 à 81). Le liquide contenu

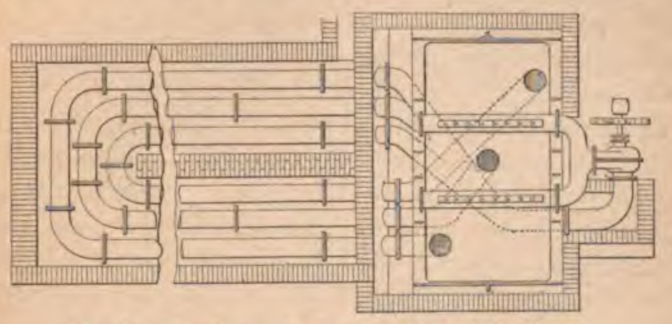


Fig. 80. — Condenseur d'ammoniaque de Schlœsing (plan).

dans le fond d'une chambre en plomb, était appelé par une pompe centrifuge à travers une canalisation en fonte refroidie par de l'eau courante et refoulé dans plusieurs tuyaux en fonte dont la paroi supérieure épaisse

de 35 à 40 millimètres était percée d'une sétie d'orifices coniques, dont l'axe était incliné à 30° et dont l'angle au sommet était de 13°. Les jets refoulés par la pompe à travers ces orifices avec une vitesse suffisante pour s'élever à 3 mètres environ, venaient se briser presque tangentiellement sur des plaques d'acier polies et se divisaient en une multitude de gouttelettes au sein de la masse gazeuse. L'absorption était extraordinairement rapide.

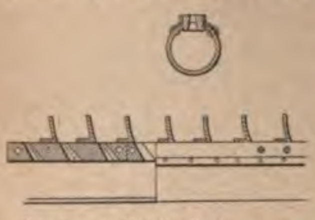


Fig. 81. — Détails des lanceurs.

Dans quelques usines, on se contente d'envoyer les vapeurs ammoniacales dans une série de grands bacs clos, cylindro-coniques, où elles barbottent, par des tubes perforés d'une façon méthodique à travers un courant d'eau salée. La chaleur est absorbée par de l'eau qui coule en abondance sur la tôle de ces bacs.

Nous avons vu au chapitre précédent que l'ammoniaque, en se dissolvant, détermine la cristallisation d'une partie du sel. Pratiquement il est rare qu'il en soit ainsi et, dans beaucoup d'usines, on est au contraire obligé de restituer à la saumure du sel marin, soit à la sortie du saturateur, soit dans les carbonateurs même.

Le plus souvent on règle les arrivées respectives d'eau salée et d'ammoniaque de façon que le taux de ce dernier corps oscille entre 60 à 70 grammes par litre ; dans ces conditions le volume primitif de la saumure augmente de 9 pour 100. Dans les appareils Solvay, le taux définitif dans les carbonateurs n'est que 60 grammes parce qu'on fait constamment arriver dans le haut de la saumure fraîche pour retenir l'ammoniaque. Nous avons vu que l'augmentation du taux d'ammoniaque favorise la réaction jusqu'à une certaine limite ; mais, pratiquement,

il ne convient pas de dépasser la dose de 70 grammes par litre, sous peine de voir les appareils se boucher fréquemment par des incrustations.

Les saumures ammoniacales ne doivent pas, avons-nous vu, être trop énergiquement refroidis pendant la dissolution de l'ammoniaque si l'on veut obtenir une précipitation du carbonate de calcium sous forme suffisamment cristalline ; mais, cette opération terminée, il convient d'abaisser leur température le plus possible avant de les envoyer aux carbonateurs. Nous avons indiqué, en effet, au chapitre précédent, que leur température finale ne doit pas dépasser 20° pour que la réaction soit complète.

Pour cela, Solvay emploie une batterie de tubes concentriques fonctionnant comme un réfrigérant de Liebig (fig. 82-83). Les tubes intérieurs, où circule l'eau communiquent par des coudes extérieurs, tandis que la saumure qui coule dans les intervalles annulaires des tubes

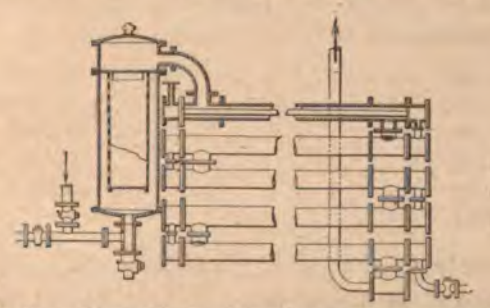


Fig. 82. — Dissolution du sel dans la saumure ammoniacale.

passe d'un compartiment à l'autre par des tubulures latérales. On peut ainsi augmenter notablement l'effet utile du réfrigérant en faisant couler de l'eau sur le tube extérieur.

Il paraît que, dans les appareils Solvay récents, on a renoncé à cette complication et qu'on emploie seulement

des réfrigérants sans tubes intérieurs, consistant en système de 20 séries horizontales de 9 tubes, dans lesquelles la saumure ammoniacale s'élève de bas en haut tandis que l'eau froide coule de haut en bas à la surface extérieure.

D'après Fassbender, il faut établir un réfrigérant de 6,5 mètres carrés pour une production de 10 tonnes par 24 heures, le liquide à refroidir étant à 43° C, et l'eau à 20°, la consommation d'eau serait de 20 mètre cube par heure.

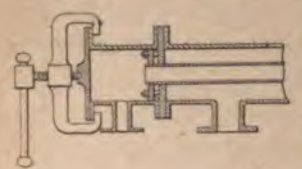


Fig. 83. — Élément d'un réfrigérant Solvay.

Cette surface parait théoriquement acceptable, mais elle doit être pratiquement très vite insuffisante à cause des incrustations qui peuvent atteindre 5 et même 10 centimètres d'épaisseur, si la saumure n'est pas suffisamment épurée, surtout de sels magnésiens. Ch. Winkler (Zeitsch. für angew. Ch. 1893, 446) donne un analyse de ces incrustations.

41,34	Na^2CO^3
2,14	$(AzH^4)^2CO^3$
31,65	$MgCO^3$
1,96	$CaCO^3$
22,59	NaCl
0,04	FeS

Somme toute, il s'agit là d'un chloro-carbonate double de sodium et de magnésium : $Na^2CO^3,MgCO^3,NaCl$.

Dans des conditions de température plus basses, Pennook avait trouvé, en 1893, des croûtes répondant à la formule $MgCO^3,Na^2CO^3$, ayant atteint en 4 mois une épaisseur de 3/4 de pouce, bien qu'il n'y eût que fort peu de magnésie dans les saumures (celles-ci contenaient par litre $4^{gr},54$ $CaSO^4$, $2^{gr}14$ $CaCl^2$, $0^{gr},586$ $MgCl^2$, 290 NaCl).

On doit, d'après cela, veiller avec la plus grande attention à l'élimination de la magnésie des saumures avant de faire intervenir l'ammoniaque.

Production du gaz carbonique. — Une partie du gaz carbonique nécessaire à la fabrication provient de la décomposition du bicarbonate de sodium et de celle du bicarbonate d'ammonium existant dans les eaux-mères. On devrait, théoriquement, tirer de ces deux sources les $\frac{5}{6}$ de l'anhydride carbonique nécessaire : mais le gaz est très mal utilisé et il faut en emprunter à une autre source une quantité considérable.

Comme la régénération de l'ammoniaque combinée au chlore demande l'emploi d'un alcali qui est presque toujours la chaux, un four à chaux est annexé à l'usine et c'est lui qui fournit le complément nécessaire d'anhydride carbonique.

Les fours à chaux sont du type ordinaire des fours à cuve. Autrefois ces fours étaient le plus souvent à foyers latéraux comme dans beaucoup de sucreries : on y a renoncé presque partout et sacrifié la pureté de la chaux afin d'obtenir des gaz plus riches, et l'on charge des couches alternatives de calcaire et de coke ou d'anthracite. Dans ces conditions, la chaleur développée est beaucoup mieux utilisée et puisqu'on brûle moins de combustible, on introduit moins d'azote dans le mélange et, par suite, le gaz est plus riche.

Il est essentiel d'employer un calcaire aussi pur que possible pour éviter des encrassements trop rapides de l'appareil distillatoire : l'existence de bancs de calcaire pur et à bon marché peut quelquefois influer sur le choix de l'emplacement d'une fabrique de soude. On recherchera, s'il est possible, des calcaires à 98 pour 100 de carbonate de calcium. Au point de vue de la dépense de combustible et de la richesse des gaz, on donnera, si possible,

la préférence aux calcaires compacts sur la craie qui est toujours humide et exige, par suite, une quantité plus grande de charbon pour sa décomposition.

On compte généralement que, pour décomposer 100 kilogrammes de calcaire, il faut dépenser de 12 à 14 kilogrammes de coke. Toutefois l'auteur a vu aux fours à chaux de Laval (Mayenne), où l'on calcine des marbres dans d'énormes cuves, la dépense s'abaisser à 9 kilogrammes d'anthracite. Dans ces conditions, la composition moyenne des gaz indiquait une teneur de 32 pour 100 CO^2.

Il convient naturellement que le coke contienne le moins possible de cendres et de soufre.

Théoriquement, pour une molécule de carbonate de sodium, on devrait dépenser 1 molécule de carbonate de calcium, ou pour 100 kilogrammes de sel de soude à 98 pour 100 environ 100 kilogrammes de bon calcaire. Mais, comme la cuisson est loin d'être parfaite, comme il faut introduire dans l'appareil de distillation un excès de chaux pour être sûr de ne pas perdre d'ammoniaque, comme d'autre part, ainsi que nous l'avons dit, le gaz carbonique est loin d'être intégralement utilisé, il convient surtout pour cette dernière raison, de prévoir une consommation de calcaire beaucoup plus grande, dût-on vendre la chaux en excès.

Les dépenses de calcaire varient d'ailleurs fortement d'une usine à l'autre, et il n'est pas rare de voir atteindre la consommation de 200 kilogrammes de calcaire pour 100 de sel de soude : il semble qu'une consommation de 150 kilogrammes correspond, pour les usines ordinaires, à une bonne marche. Toutefois, avec de bons dispositifs et surtout avec la méthode de Schlœsing de 1875, on peut tomber à 110 kilogrammes et obtenir une moyenne de 120 kilogrammes.

On conçoit, d'après ce qui précède, qu'une usine à soude, même de moyenne importance, comporte un four

à chaux de grandes dimensions, ce qui d'ailleurs est éminemment favorable à la bonne utilisation du combustible et, par suite, à la production de gaz riches atteignant régulièrement jusqu'à 30 pour 100 CO^2. Généralement ces fours ont 10 à 12 mètres de hauteur avec une section au ventre de 2 à 3 mètres, ce qui correspond à une consommation journalière de 15 tonnes de calcaire. On peut compter que 1 mètre cube de four produit de 250 à 325 kilogrammes de CaO par 24 heures. Avec les dimensions indiquées (fig. 84), le coke est complètement brûlé quand la charge arrive aux portes de défournement et le haut du four est froid, parce que tout l'oxygène de l'air est consommé et que, par suite, le coke ne peut s'allumer. Le haut du four fonctionne donc comme un récupérateur de chaleur. Il convient seulement de règler le tirage de façon qu'il ne se produise pas sensiblement d'oxyde de carbone. Naturellement on devra charger le calcaire aussi sec que possible, aussi convient-il de disposer un hangar auprès du four pour y emmagasiner assez longtemps le calcaire à l'abri des intempéries.

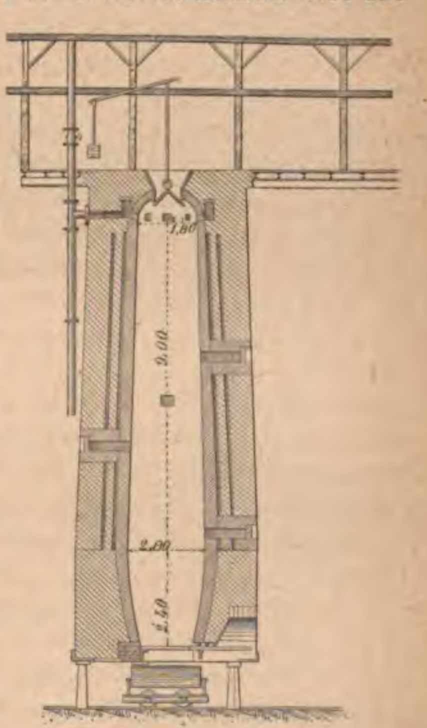


Fig. 84. — Four à chaux continu.

Comme dans les fours à chaux des sucreries, on doit fermer hermétiquement le gueulard, par un couvercle à soupape de sable et pratiquer, au-dessous, un canal annulaire pour le captage des gaz. Ce canal communique avec un tuyau de fonte qui conduit les gaz aux appareils de lavage, Il serait mauvais d'employer un tuyau de tôle : celui-serait trop rapidement corrodé par le gaz carbonique humide.

Quelle que soit la régularité apportée dans le chargement du four, il y a toujours des moments où une surproduction peut se produire : on branche donc sur la conduite une cheminée munie d'un papillon qui sort au-dessus de la toiture et laisse échapper les gaz en excès, il n'y a aucun danger de rentrée d'air par ce tuyau car la poussée des gaz chauds du four est suffisante pour l'empêcher.

La meilleure allure à donner à ces fours consiste à y projeter alternativement une charge de coke et 5 à 7 charges de calcaire : avec des calcaires compacts on peut parfois aller à 8 charges (ces charges sont jaugées et non pesées). La chaux est extraite d'une façon presque continue.

Bien que ce ne soit pas absolument nécessaire, on fait le plus souvent reposer la charge sur une grille pour uniformiser l'accès de l'air, et, de même que dans les hauts fourneaux, le four entier est supporté par des piliers de fonte permettant un accès facile aux ouvriers chargés de défournement et aux wagonnets de transports.

La chaux provenant du four à chaux est, nous l'avons vu, principalement destinée à la régénération de l'ammoniaque combinée au chlore : il est essentiel que cette chaux soit parfaitement éteinte et réduite à l'état de lait aussi clair que possible. Aussi, généralement, fait-on circuler le lait de chaux dans plusieurs bacs de décantation afin qu'il dépose toutes les parties sableuses (cendres,

incuits, surcuits) avant de pénétrer dans l'appareil de distillation.

Cette précaution est essentielle à cause de la présence de sulfates dans les eaux salées ammoniacales à distiller. L'auteur a eu l'occasion d'étudier l'action de ces eaux sur de la chaux éteinte et tamisée à travers des tamis de diamètres différents, de façon à les faire réagir sur de la chaux en grains de 1 millimètre, de la chaux passant au tamis 60 et de la chaux passant au tamis 80. Les premiers grains étaient des incuits et des surcuits, il n'est pas étonnant qu'ils soient restés intacts, les derniers étaient bien de la chaux, comme on s'en est assuré en les dissolvant dans de l'eau sucrée, où ils ne laissaient pas de résidu sensible ; mais englobés dans une croûte de sulfate de calcium, ils ne se sont plus délités et sont restés à l'état de sable inerte pendant plusieurs heures : les grains moyens ont éclaté à travers leur enveloppe et ont donné un meilleur résultat, mais naturellement plus lentement qu'un lait absolument fin. La décantation s'impose donc.

Les gaz sortant du four à chaux, même par un canal très large, doivent être débarrassés des impuretés entraînées mécaniquement et refroidis. De plus on doit en éliminer le gaz sulfureux qui provient de la combustion du coke.

L'auteur a employé avec succès dans ce but un simple laveur consistant en un cylindre de tôle goudronnée intérieurement et muni d'un faux fond perforé sous lequel pénétraient les gaz provenant du four. Sur ce faux fond était entassé du coke métallurgique en fragments de moins en moins gros, humecté par de l'eau déversée par une pomme d'arrosoir. Les impuretés, arrêtées par le frottement, étaient entraînées par le courant d'eau, la chaleur apportée par les gaz était absorbée et l'anhydride sulfureux dissous. L'eau s'échappait par un tuyau partant du fond : mais, quand on voulait isoler l'usine du four

à chaux, on fermait ce tuyau et on forçait l'eau à s'écouler par un gros tuyaux en syphon s'élevant plus haut que le tube d'arrivée des gaz : dans ces conditions le laveur constituait une clôture hydraulique.

Carbonatation des saumures ammoniacales. — Dans les premiers dispositifs et dans un certain nombre d'appareils modernes, la carbonatation se fait dans des vases cylindro-coniques en tôle où le gaz carbonique est distribué sous légère pression par des tubes perforés. La chaleur produite par la réaction est absorbée par de l'eau froide distribuée en nappe à la surface de ces vases. Ainsi que nous l'avons vu, l'absorption du gaz carbonique, très rapide vis-à-vis des saumures fraîches, devient de plus en plus lente à mesure que l'ammoniaque se carbonate : il faudrait donc des quantités énormes de gaz carbonique pour amener l'opération à bien si l'on opérait la carbonatation isolément sur chaque solution. On a donc été amené à faire une carbonatation méthodique, envoyant les gaz riches sur les solutions de plus en plus neuves.

Ce procédé est rationnel, mais consomme, ainsi que nous l'avons vu à propos du barbottage des gaz, une force mécanique considérable. De plus, comme la surface des carbonateurs est relativement faible vis-à-vis de leur volume, il est difficile de lutter contre l'échauffement des liquides à moins d'employer des masses d'eau froide très considérables.

Aussi a-t-on eu très souvent recours au dispositif des barattes déjà indiqué à propos de nombreuses applications : ces barattes sont toujours en batteries méthodiques pour assurer une bonne absorption de l'anhydride carbonique.

Un des plus anciens appareils de ce genre est celui de Gossage. Chaque élément consiste en un vase cylindrique tournant sur deux tourillons horizontaux et divisé par

des cloisons excentrées en 6 compartiments. L'un des tourillons est plein et actionné par une roue dentée qui lui imprime un mouvement de rotation uniforme. L'autre est creux et roule dans deux presse-étoupes qui laissent entre eux une chambre où aboutissent un tuyau d'arrivée de gaz carbonique et un autre pour les vapeurs ammoniacales. Sur les fonds sont des ouvertures pour l'introduction des saumures. On remplissait le vase de saumure jusqu'à l'axe et la masse liquide, soulevée par le mouvement de rotation, se mouvait comme dans une roue à tympan, se déversant en nappes au milieu du gaz. Les gaz étaient d'abord amenés à la pression normale, puis, à mesure que l'absorption devenait plus lente, on augmentait leur tension jusqu'à 2/3 d'atmosphère au moins. Le gaz carbonique était fourni par la calcination du bicarbonate de sodium, et l'on rendait la saumure ammoniacale par une injection de sesqui ou de bicarbonate d'ammonium sec (?) de façon à faire réagir sur 240 parties de solution saline 17 parties d'ammoniaque. La réaction terminée, et elle devait être incomplète, malgré l'élévation de pression on filtrait dans un vase clos, sur un filtre à double fond garni de toiles, et on déplaçait l'eau-mère en arrosant la masse avec une solution de bicarbonate de sodium pur.

Le procédé était donc intermittent, l'absorption de gaz carbonique devait être très incomplète et, par suite, la filtration très difficile ; de plus, les presse-étoupes et les arbres constamment arrosés de saumure ammoniacale plus ou moins carbonatée devaient s'attaquer très vite et donner lieu à des pertes considérables.

Procédé Schlœsing-Rolland. — La méthode de Schlœsing et Rolland, datant de la même époque, 1854, a introduit un progrès considérable, la méthodicité et la continuité des opérations. L'eau salée, l'ammoniaque et le gaz carbonique sont mis en présence dans une série

de 7 absorbeurs, disposés en cascades communiquant par de larges tubulures les unes destinées au passage des liquides les autres à la circulation en sens inverse des gaz et munis d'agitateurs puissants (fig. 85 à 87).

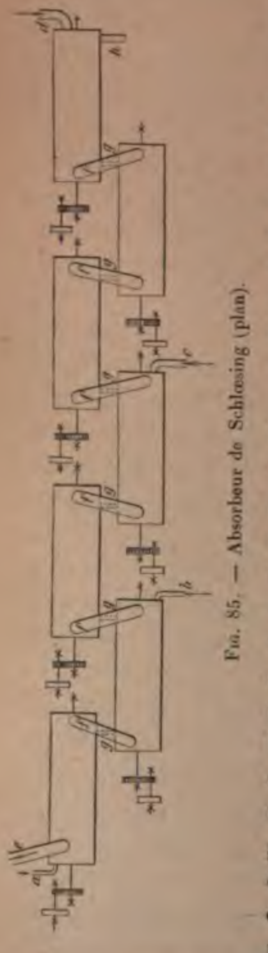


Fig. 85. — Absorbeur de Schlœsing (plan).

L'eau salée est déversée en tête de l'absorbeur le plus élevé par un tube en syphon renversé, l'ammoniaque dissoute dans de l'eau salée arrive en queue dans le second absorbeur, les gaz du four à chaux en queue du quatrième et ceux qui proviennent, à l'état presque pur, de la calcination du bicarbonate de sodium en queue du septième.

Dans ces conditions, le premier absorbeur est destiné à retenir l'ammoniaque volatile, entraînée par le courant gazeux; dans le second, le liquide, chargé d'ammoniaque, présente son maximum d'énergie à l'égard du gaz carbonique dilué, la carbonatation se continue ainsi progressivement jusqu'au quatrième absorbeur, puis les liquides, dont le pouvoir d'absorption s'est considérablement ralenti, sont soumis à l'action de gaz carbonique presque pur venant de la calcination du bicarbonate de sodium. Le travail est donc parfaitement méthodique.

Chaque absorbeur se compose d'une enveloppe cylindrique en tôle, de 1 mètre de diamètre et de 4 mètres de longueur, formée, au point de vue du montage et du

nettoyage, de deux demi-cylindres assemblés par cornières et boulons. L'agitateur consiste en un arbre en tôle, portant, par des disques posés convenablement, des palettes en bois, disposées suivant les rayons ; l'arbre est animé d'un mouvement de rotation à raison de 45 tours par minute. Deux palettes métalliques, faisant saillie, râclent constamment la surface intérieure de l'absorbeur et s'opposent à la formation de croûtes surtout à la partie supérieure. L'ensemble des palettes fouette le liquide et l'éparpille en gouttelettes fines dans le courant gazeux pour faciliter l'absorption. A chaque

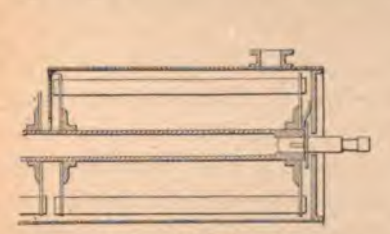


Fig. 86. — Absorbeur Schlœsing (tête d'un cylindre).



Fig. 87. — Absorbeur Schlœsing (coupe transversale).

extrémité de l'arbre, un tourillon en fonte, tournant dans des paliers extérieurs, soutient l'arbre en tôle et une cloison, perpendiculaire à l'axe, divise en deux parties chaque cylindre, de façon à forcer les gaz à se rapprocher de l'axe pour passer d'une moitié dans l'autre de chaque absorbeur et à rendre le travail encore plus méthodique.

Les presse-étoupes sont supprimés. Chaque axe en fonte entre librement dans le cylindre correspondant, mais une cloison hémi-conique empêche les projections liquides de sortir au dehors ; un disque calé sur l'arbre achève de produire le vannage des liquides. D'autre part, un ventilateur puissant, aspirant les gaz à travers toute la série d'absorbeurs, empêche les produits ammoniacaux volatils de s'échapper en pure perte.

Dans le procédé initial de Schlœsing et Rolland, les gaz chargés de vapeurs ammoniacales étaient simplement lavés dans une tour à coke arrosée par de l'eau salée et dépouillés ainsi de l'ammoniaque à l'état de tension, mais non de l'ammoniaque carbonatée formant brouillard. Nous avons vu, tome I, à propos de la condensation des vapeurs, comment la solution du problème de la récupération complète des produits ammoniacaux a été résolue par Schlœsing. L'auteur a pu laisser, une journée entière, un papier de tournesol sensible dans le courant gazeux sortant de la tour de récupération sans le voir bleuir, tout en retirant du bas de la tour une solution cristallisable de sulfate d'ammonium.

Procédé Boulouvard. — L'appareil Boulouvard existe dans quelques usines françaises (fig. 88-89). Il consiste en un certain nombre de cylindres horizontaux disposés en étages. La saumure ammoniacale pénètre dans le cylindre le plus élevé et descend en cascade jusqu'au plus bas en traversant en zig-zag la batterie entière. Le gaz carbonique



Fig. 88. — Absorbeur Boulouvard (plan).

se meut en sens inverse. L'anhydride carbonique pur entre dans le cylindre le plus bas et circule dans les deux suivants ; les gaz du four à chaux entrent dans le quatrième. Il semble que le mode d'introduction des liquides dans le procédé Schlœsing et Rolland est préférable ; la distribution des gaz est la même. Par c[illegible]
du liquide dans le courant gazeux paraît [illegible]

de force dans le procédé Boulouvard. Elle est produite par une série d'augets répartis sur une carcasse polygonale tournant autour d'un axe longitudinal. Ces godets soulèvent le liquide et le déversent dans l'atmosphère,

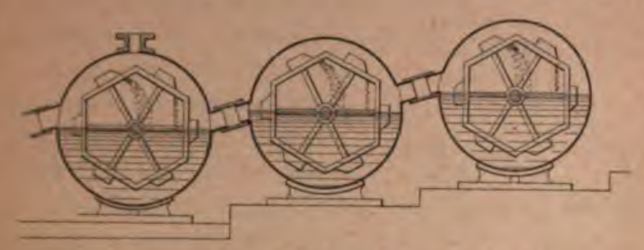


Fig. 89. — Appareil Boulouvard (coupe en long).

puis, continuant leur mouvement, emprisonnent du gaz au sein du liquide ; ce travail consomme peu de force tant que l'appareil est en action ; mais si on laisse plus de 5 minutes, les liquides déposer le bicarbonate en suspension, il se produit une très grande résistance et l'arbre moteur commun est exposé à une rupture.

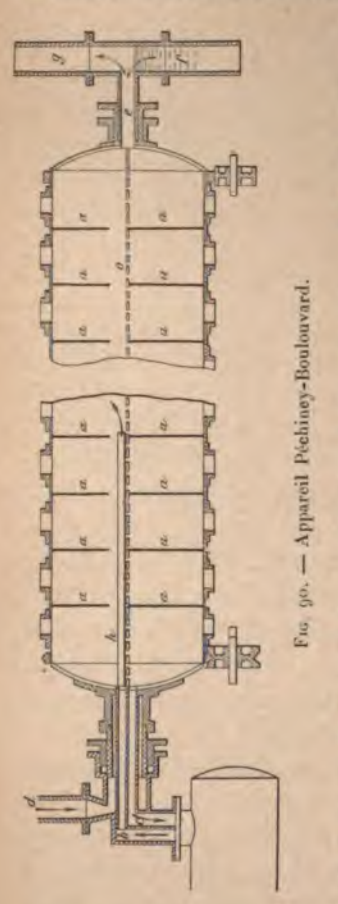
Procédé Péchiney-Boulouvard. — Pour cette raison, la Société Péchiney a modifié de la façon suivante le procédé primitif de Boulouvard. L'absorbeur consiste en un grand cylindre horizontal mobile autour de deux tourillons creux. Deux accumulateurs hydrauliques actionnent le cylindre par l'intermédiaire de deux chaînes s'enroulant sur des tambours et lui communiquent un mouvement alternatif de 180° (fig. 90).

Une cloison horizontale perforée règne sur toute la longueur du cylindre, tandis qu'un certain nombre de cloisons verticales le divisent en compartiments, munis chacun d'un trou d'homme, et communiquant par des orifices centraux.

L'un des tourillons communique par un presse-étoupes avec un cylindre vertical ; c'est par là que pénètre la

saumure ammoniacale et que s'échappent les gaz épuisés ; il y a donc enore là le même défaut que dans l'appareil primitif.

L'autre tourillon est d'une construction plus compliquée, parce qu'il doit servir à extraire le liquide épuisé chargé de bicarbonate de sodium et à introduire séparément le gaz carbonique pur et le gaz du four à chaux.


Fig. 90. — Appareil Péchiney-Boulouvard.

Pour cela un tube forme dans ce tourillon un espace annulaire par lequel arrive le gaz du four à chaux. Cet espace annulaire communique avec une chambre d'où partent deux tubes amenant les gaz faibles au quatrième compartiment.

Le tube central est lui-même divisé par une cloison en deux canaux, l'un sert à la sortie des liquides, l'autre à l'entrée du gaz riche. Ce double canal se prolonge par un coude vertical, communiquant avec un cylindre, muni d'un agitateur situé plus bas, où les liquides achèvent de se carbonater.

Tour de Solvay. — Dans toutes les usines construites d'après la méthode Solvay, l'absorbeur est unique pour chaque élément d'usine et est vertical (fig. 91). Il consiste en 20 à 25 tronçons d'un mètre de hauteur et de $1^{m},50$

à 2 mètres de diamètre, en fonte. Chaque tronçon a un fond horizontal percé d'une ouverture centrale de $0^m,40$ de diamètre. Au-dessus repose une calotte sphérique en fonte perforée et munie d'une bordure dentelée qui, dans les anciens appareils, était suspendue au fond supérieur par des bielles articulées et, dans les nouveaux, repose sur trois saillies verticales. Cette calotte ne recouvre pas tout le fond, mais laisse un intervalle annulaire étroit par lequel se fait la circulation des liquides. De plus, en cas d'obstruction des perforations de la calotte, les gaz peuvent s'échapper par le pourtour, qui descend généralement à 30 millimètres du fond.

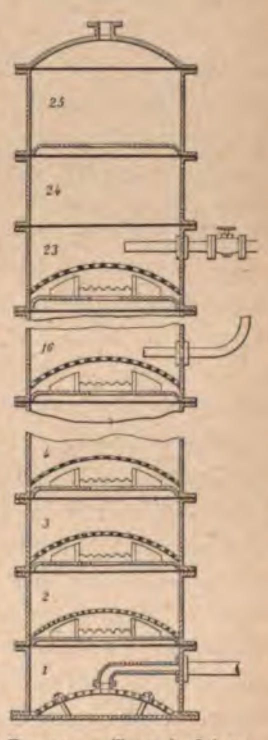


Fig. 91. — Tour de Solvay.

Dans les anciennes tours à 15 compartiments, la saumure ammoniacale pénétrait, sous pression, à la moitié de la hauteur. Maintenant qu'on a augmenté la hauteur et qu'elle est portée jusqu'à 25 mètres, l'introduction a lieu au seizième compartiment; on augmente donc à la fois la durée du contact et la pression, ce qui a pour résultat une meilleure carbonatation des lessives et, par suite, la production d'un sel plus grenu. Une autre partie de la saumure non alcalisée pénètre à 3 mètres de la partie supérieure.

Le gaz carbonique, comprimé sous une pression de 1,5 à 2,5 atmosphères, suivant la hauteur de l'absorbeur, est amené dans un faux fond perforé où il se divise en bulles

fines qui s'élèvent à travers le liquide pour se diviser de nouveau à chaque compartiment.

Solvay attache une grande importance, comme le faisait Schlœsing, à ne pas introduire la saumure ammoniacale à la partie supérieure de l'absorbeur, mais à faire arriver une partie notable de l'eau salée ammoniacale plus bas et de l'eau salée simple en haut. Si toute la saumure ammoniacale était introduite en queue de l'appareil, le courant gazeux entraînerait une grande partie de l'ammoniaque, qui est plus volatile que le carbonate, et, quand même cette ammoniaque serait récupérée totalement, comme nous avons appris à le faire, il n'en résulterait pas moins que la saumure se trouverait appauvrie et que la réaction pourrait ne pas être complète. La couche de saumure supérieure sert donc à retenir l'ammoniaque entraînée et à lui permettre de se carbonater, par suite de perdre une partie de sa tension. En d'autres termes, le haut de la colonne est un laveur des gaz.

D'après Solvay, le gaz carbonique introduit dans le bas de son absorbeur sous une pression qui, dans les débuts était $1^{atm},5$, et maintenant atteint $2^{atm},5$, est soumis, pendant qu'il s'élève, à un travail de détente qui absorbe une partie des calories dégagées par la réaction. Il ne semble pas que la pratique ait montré l'importance énorme attachée à ce fait par l'auteur, et que le travail mécanique considérable, ainsi que nous l'avons vu, dépensé pour la compression du gaz, ne soit pas facilement économisé par des méthodes rationnelles de refroidissement dans les appareils étudiés ci-dessus.

Autrefois, Solvay attachait beaucoup d'importance à introduire le courant gazeux par à coups dans le bas de l'absorbeur et à extraire le liquide chargé de sel par intermittence, pour empêcher le dépôt de bicarbonate de se produire sur certains points et de boucher les tôles

perforées. Il semble bien que cette méthode est complètement abandonnée.

De même, Solvay remarquant que la solution saline carbonatée est capable de dissoudre une nouvelle quantité de sel marin, préconisait de réintroduire du sel solide dans la partie supérieure de l'appareil. Il est certain, comme il est dit plus haut, qu'on facilite ainsi la production d'un sel plus grenu et, par suite, plus facile à filtrer, mais aux dépens de la richesse du sel de soude. Si l'on dépasse, en effet, les proportions indiquées au chapitre précédent, on détermine la cristallisation de chlorhydrate d'ammoniaque qui réagira, dans les appareils de calcination, sur le bicarbonate de sodium, pour donner du chlorure de sodium et, par suite, abaisser le titre du sel de soude. Aussi ce procédé est-il abandonné dans la plupart des usines.

Nous avons fait allusion, ci-dessus, à l'insuffisance de la détente du gaz carbonique pour compenser la grande quantité de chaleur dégagée par la carbonatation de la saumure. Aussi, autrefois, les tours étaient-elles refroidies par une large affusion d'eau. Ce procédé n'est pas suffisant dès que le diamètre des tours devient très grand. On y a renoncé dans les absorbeurs modernes de Solvay, et l'on a eu recours au refroidissement intérieur d'après le procédé Cogswell (fig. 92).

Cogswell emploie un système de tubes à circulation d'eau, qui traversent chaque compartiment de la tour d'absorption, et son procédé paraît appliqué dans toutes les grandes usines étrangères travaillant par le procédé Solvay. Chaque compartiment de l'absorbeur est pourvu, en haut, d'ouvertures rectangulaires closes par des plaques tubulaires dans lesquelles s'en-

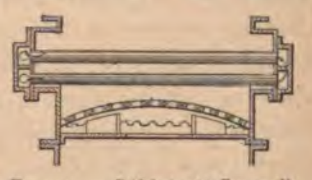


Fig. 92. — Réfrigérant Cogswell.

gagent des tubes en fer. Ces plaques tubulaires forment le fond de boîtes en fonte divisées par des chicanes de façon que l'ensemble des tubes de chaque étage forme un serpentin horizontal dans lequel circule un courant d'eau.

On régularise le refroidissement de façon que la partie supérieure de la tour soit froide, et que le liquide chargé de cristaux en bas ne dépasse pas une température de 23°.

Dans beaucoup d'usines fonctionnant par la méthode de Solvay, on combine l'emploi de deux tours, une grande et une petite : celle-ci reçoit la saumure ammoniacale refroidie et l'ammoniaque y est transformée en monocarbonate par les gaz du four à chaux, puis la saumure carbonatée pénètre dans la tour principale aux trois quarts de sa hauteur, où elle reçoit des gaz riches provenant de la calcination du bicarbonate de sodium et où la précipitation se produit. La bouillie cristalline coule d'une façon continue sur les filtres à vide (voir plus loin).

Un des grands inconvénients du procédé Solvay consiste dans l'obstruction progressive des calottes perforées qui oblige à arrêter les absorbeurs presque toutes les deux semaines. Il faut vider le contenu et y injecter de la vapeur ou de l'eau chaude pour détruire les incrustations. L'absorbeur doit ensuite être abandonné au refroidissement spontané, ou lavé à l'eau froide. Pour ne pas interrompre le travail de l'usine, il convient donc d'avoir une tour de réserve, de façon que, sur 7 tours, 6 soient toujours en travail, tandis que la 7e est en nettoyage.

Dans ce cas, on raccorde la tour de réserve avec celle qui est à nettoyer, de façon que la moitié du contenu de celle-ci s'écoule dans la première et l'on y fait passer le restant par une pression d'air. La tour vide est remplie d'eau jusqu'au niveau où se produisent les incrustations, puis on y injecte de la vapeur pour porter son contenu à l'ébullition : on dégage ainsi du gaz carbonique et de l'ammoniaque qu'il faut absorber : quand, enfin, un échan-

tillon du liquide ne contient plus d'ammoniaque, on est sûr que les croûtes sont dissoutes. On vide alors l'absorbeur : la lessive obtenue formée de carbonate de sodium et de chlorure est très trouble et ne peut servir qu'à la purification des saumures.

Il ne semble pas que la colonne verticale de Solvay présente des avantages évidents sur les bons appareils méthodiques horizontaux décrits ci-dessus.

Pour obtenir un sel suffisamment grenu, sans employer un excès de chlorure de sodium, il convient que la carbonatation soit commencée au-dessus de 30°, mais il faut, pour qu'elle soit complète, terminer au-dessous de 25° ; on conçoit que la tour de Solvay se prête moins à ces conditions que les appareils horizontaux à moins d'être pourvue des réfrigérents intérieurs de Cogswell. Toutefois, il ne faut pas que la température descende au-dessous de 10°, sinon on serait exposé à ce qu'il cristallise du chlorhydrate d'ammoniaque.

Filtration. — Dans un certain nombre d'usines, le liquide carbonaté est abandonné au repos, dans le vase producteur, puis on déplace l'eau-mère par de l'eau pure sous pression d'air. Les cristaux ainsi essorés sont extraits, puis calcinés.

On recourt souvent à l'emploi du filtre-presse. Les essoreuses sont acceptables quand le sel obtenu est régulièrement grenu ; mais si l'on a des carbonatations incomplètes, la filtration devient très pénible et l'on ne retire de l'essoreuse qu'un dépôt boueux.

Dans les installations de Solvay, on recourt à la filtration sous l'action du vide.

Le filtre consiste, en principe, (fig. 93) en un cylindre en fonte de 3 mètres de diamètre et $1^{m},5$ de hauteur, dans lequel une grille porte une toile assez serrée en lin ou en laine, protégée contre le frottement des outils par un treillage métallique ou une tôle perforée. Au-dessous de

la grille, le cylindre est raccordé, par une calotte conique, avec le tuyau d'évacuation qui met le dessous du filtre en communication avec un réservoir cylindrique en tôle dans lequel on fait le vide. Dans ces conditions, l'eau-mère est très rapidement aspirée : on arrose ensuite le sel avec de l'eau un peu tiède aussi uniformément que possible, jusqu'à ce que le dépôt ne sente plus l'ammoniaque.

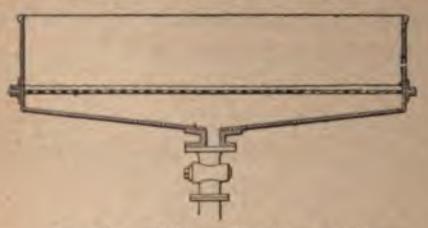


Fig. 93. — Schéma d'un filtre à vide.

On préfère la fonte à la tôle parce que la première est beaucoup moins attaquée que le fer par le chlorhydrate d'ammoniaque quand la liqueur cesse d'être fortement ammoniacale.

Solvay préconise l'emploi de pompes à vide à piston d'eau (fig. 94) qui retiennent par dissolution les vapeurs ammoniacales dégagées et suppriment l'inconvénient des espaces nuisibles.

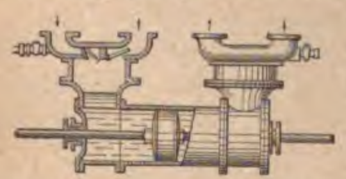


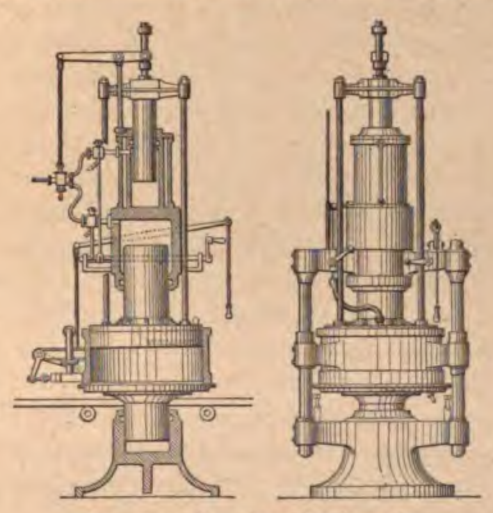
Fig. 94. — Pompe à vide à piston d'eau.

Il est clair qu'on doit s'attacher à laver méthodiquement le bicarbonate pour enlever le plus possible de sel ammoniac sans trop perdre de bicarbonate de sodium à l'état dissous.

Boulouvard a monté, avec succès dans quelques usines françaises, un appareil tout différent (fig. 95, 96). C'est une double presse hydraulique. Le socle porte, par deux fortes colonnes un large cylindre servant d'enveloppe au filtre et, plus haut, un cylindre constituant une presse hydraulique renversée montée en tandem.

Le dessous de l'enveloppe cylindrique du filtre est formé par un plateau circulaire mobile formant la tête

d'une seconde presse. Le fond peut donc être élevé ou abaissé. Sa partie supérieure est munie de fentes radiales et de fentes concentriques destinées à permettre l'écoulement du liquide filtré dans une rainure annulaire.


Fig. 95 et 96. — Presse Boulouvard.

Quand le gâteau salin est filtré et lavé, on laisse descendre le fond du filtre de façon que des rouleaux, dont il est muni à sa partie inférieure, viennent porter sur deux rails; on le tire à soi pour le vider facilement et on le ramène ensuite à sa position, ou on le remplace par un fond semblable, de façon que le travail soit moins interrompu.

Engagé dans le dessus du filtre est un piston hydraulique relié au piston de la presse supérieure par 4 tiges. En faisant manœuvrer des robinets à trois voies par un même levier, on amène de l'eau d'un accumulateur où elle est comprimée dans l'un ou l'autre compartiment de la presse supérieure, tandis que l'autre est librement ouvert. On peut donc, à volonté, soulever ou abaisser l'ensemble

des deux pistons : enfin l'amplitude des mouvements est réglée par l'ouverture ou la fermeture d'un tiroir permettant le passage de l'eau comprimée qui est actionné par une bielle et un levier commandé par deux butées fixées sur le piston supérieur.

Lorsque l'ensemble se relève, il en résulte une dilatation de l'air, et une manœuvre de robinet permet l'arrivée du liquide à filtrer. Quand les pistons sont à bout de course, la butée inférieure de la tige commune intercepte l'arrivée d'eau comprimée vers le corps supérieur, mais l'ouvre vers le corps inférieur, les robinets à trois voies n'ayant pas été tournés aucun mouvement n'est possible. En même temps, la communication avec le réservoir de liquides à filtrer est fermée par un levier actionné à la main, et le tuyau de vidange est ouvert.

Les robinets à trois voies sont alors manœuvrés en sens inverse et le système des pistons s'abaisse et force le liquide à traverser la toile filtrante, jusqu'à ce que le piston étant à bout de course, la distribution d'eau comprimée se fasse en sens inverse.

Pendant ce mouvement de descente, on fait arriver l'eau destinée au lavage dans un réservoir jaugé qui est souvent formé par un récipient annulaire ménagé autour du corps de pompe supérieur, et communique par un robinet relié à un fort caoutchouc avec un ajutage ménagé dans le piston compresseur et par là avec une chambre formée par une tôle perforée et une toile filtrante. L'ouvrier peut donc, à volonté, faire arriver l'eau de lavage, refoulée par de l'air comprimé sur toute la surface du sel. Cette eau de lavage peut s'échapper, après filtration par un ajutage spécial : on peut ainsi faire subir au sel plusieurs lavages méthodiques.

Deux appareils sont conduits par un seul ouvrier, et donnent chacun, par heure, trois gâteaux de 40 kilogrammes. Le bicarbonate perd à la calcination 50 pour 100

de son poids. La production par homme et par heure est donc de 120 kilogrammes de sel de soude.

Quel que soit le type adopté pour l'appareil de filtration, il est impossible de ne pas dissoudre, pendant le lavage, du bicarbonate de sodium; celui-ci est complètement perdu, car, pendant la distillation des eaux-mères, il réagit sur le chlorhydrate d'ammoniaque pour régénérer du sel marin et du bicarbonate d'ammonium. La perte dépasse, dans certaines usines, le chiffre de 10 pour 100. Aussi n'a-t-on pas adopté l'indication de Solvay de laver à l'eau chaude. La perte est naturellement d'autant plus forte qu'on a précipité du chlorhydrate d'ammoniaque avec le bicarbonate de sodium.

Dessiccation et calcination du bicarbonate. — Une faible partie du bicarbonate de sodium est versée sous cette forme dans le commerce, presque tout le sel obtenu doit subir la transformation en *sel de soude*, ou servir à la fabrication de cristaux ou de soude caustique.

La transformation en *sel de soude*, avec la condition de récupérer l'anhydride carbonique et l'ammoniaque, qui paraît théoriquement très simple, a créé, dans la pratique, de grandes difficultés, ainsi que le témoignent les nombreux brevets pris à ce sujet.

Solvay a breveté l'appareil suivant (fig. 97) pour la dessiccation préalable du bicarbonate. Dans un cylindre vertical, se trouvent disposés une série de plateaux creux, chauffés intérieurement par un courant de vapeur ou de gaz chauds, et alternativement percés de trous de chute dans l'axe et à la périphérie, ainsi que nous l'avons vu (t. I) pour le four à pyrites de Frash. Ce cylindre est traversé par un arbre vertical, muni, à chaque étage, de plusieurs bras portant inférieurement des socs disposés de façon à repousser, dans leur mouvement de rotation, la matière alternativement vers le centre ou la périphérie suivant la position des ouvertures.

Le bicarbonate est introduit dans le haut du cylindre, par un vase préparatoire muni de bras analogues et maintenu constamment plein pour empêcher l'échappement de l'anhydride carbonique.

La masse desséchée arrive au fond du cylindre à l'état finiment divisé et est prête pour l'emballage, tandis que les gaz dégagés s'échappent par un orifice ménagé dans le couvercle.

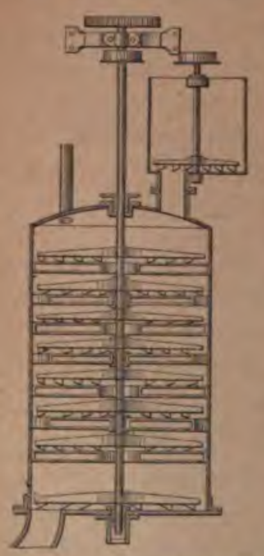


Fig. 97. — Dessiccation du bicarbonate (Solvay).

Il convient de faire à ce procédé le même reproche qu'à tous les appareils de dessiccation où les vapeurs dégagées peuvent se condenser sur les matières froides introduites.

Solvay a breveté, pour la calcination du sel de soude, un grand nombre de dispositifs rappelant tous plus ou moins le dispositif de Thelen pour la fabrication des sels de soude pêchés et ayant pour but d'éviter que le sel de soude adhère aux surfaces métalliques; dans beaucoup de ces appareils, il a cherché à vaincre la difficulté très réelle en mélangeant du *sel de soude* déjà fabriqué avec le bicarbonate humide.

Somme toute, l'appareil Thelen est adopté dans un très grand nombre de fabriques, avec cette modification qu'il est fermé par un couvercle pour permettre la récupération de l'anhydride carbonique. On arrive ainsi à éliminer tout l'anhydride carbonique du bicarbonate et à produire un *sel de soude* commercial qui exige à peine de la mouture et est d'un très beau blanc. Mais l'inconvénient général des sels ainsi obtenus est qu'ils sont fort

peu denses, et que les appareils sont rapidement altérés si l'on pousse l'opération jusqu'au bout. Les appareils Thelen, adoptés à cet usage, ont, le plus souvent, 2 mètres à 2m,50 de diamètre et jusqu'à 10 mètres de longueur : ils sont formés de plusieurs tronçons de fonte et sont couverts à la partie supérieure. Ils sont généralement chauffés par une grille disposée à l'extrémité opposée à l'entrée du bicarbonate et par les gaz chauds du foyer. Au lieu d'un mouvement continu, comme dans l'appareil primitif, l'axe est animé d'un mouvement alternatif (fig. 98), puisqu'il n'a pour but que d'empêcher les incrustations, et de pousser lentement la matière vers le foyer. On peut, en surveillant l'étanchéité des joints du cylindre et de l'appareil de chargement arriver à obtenir des gaz contenant jusqu'à 80 pour 100 d'anhydride carbonique. Suivant l'humidité du bicarbonate, on obtient 7 à 11 tonnes de *sel de soude* par 24 heures avec une dépense de 20 à 25 pour 100 de charbon. Mais ces appareils, comme tous les précédents, ne fournissent pas un produit comparable, au point de vue de la densité, au *sel de soude* produit par la méthode Leblanc, et très souvent la décomposition du bicarbonate de sodium est incomplète. Pour arriver à obtenir un sel dense, bien décarbonaté, en même temps que privé d'ammoniaque, il est généralement nécessaire de pousser plus loin la calcination en fours ouverts.

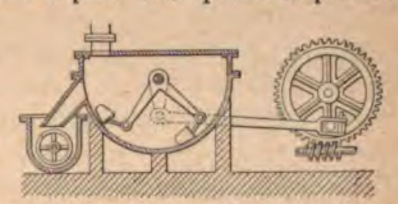


Fig. 98. — Appareil Thelen modifié pour la calcination du sel de soude.

C'est ce que fait, par exemple, la Société des salines et soudières de la Meurthe. Le sel est d'abord chauffé par transmission dans l'étage supérieur d'un four à deux soles (fig. 99) où il est constamment remué par un agitateur mécanique ; là il cède toute l'ammoniaque qu'il

peut retenir et la plus grande partie de l'anhydride carbonique libérable : le courant gazeux passe dans des

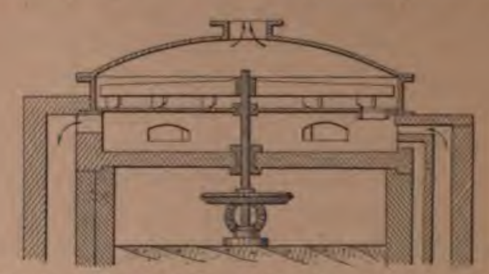


Fig. 99. — Four mécanique à deux soles pour sel de soude.

tourelles arrosées d'acide sulfurique pour céder l'ammoniaque, puis est refoulé dans les absorbeurs : après un séjour convenable sur la sole supérieure, le sel est transvasé sur la sole inférieure où il est directement soumis à l'action de la chaleur fournie par un gazogène : il achève de se décomposer et subit une légère fritte qui lui donne la densité voulue. Les parties surchauffées sont légèrement colorées en rouge et dépréciées : on les met de côté pour la fabrication des cristaux. Cet appareil paraît bien fonctionner, toutefois la sole supérieure en tôle est exposée à se voiler.

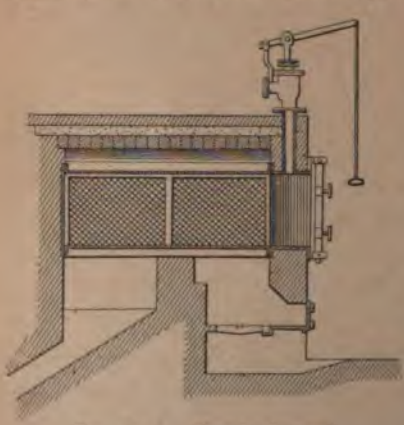


Fig. 100. — Four Boulouvard.

Le four à calciner de Boulouvard (fig. 100) consiste en un groupe de six cornues en fonte, à section rectangulaire qui ont 10 centimètres de largeur et 50 centimètres de hauteur, avec une tête commune. Dans chaque cornue

on enfourne deux paniers en tôle perforée contenant le sel à calciner. Les cornues sont léchées sur toute leur surface par la flamme d'un foyer. Les gaz et les vapeurs, qui s'échappent par les trous des paniers, se rendent dans la tête commune, traversent une soupape et se rendent dans un réfrigérant en plomb où l'eau ammoniacale se condense, tandis que le gaz carbonique est renvoyé aux absorbeurs. Chacun des 12 paniers reçoit 20 kilogrammes de bicarbonate : une charge complète de 240 kilogrammes dure environ 6 heures, puis les cornues sont ouvertes et les paniers vidés au magasin.

On peut également employer, pour la calcination finale, le four mécanique de Mactear décrit à propos de la calcination du sel de soude. Ce four fournit un sel plus dense que l'appareil de Thelen, atteignant une densité de 1 060 kilogrammes au mètre cube, se rapprochant par suite du sel Leblanc. Dans les fabriques de Solvay, on commence par sécher et décomposer le bicarbonate dans un cylindre Thelen, puis on le porte au rouge dans un four Mactear quand on veut lui donner une densité considérable.

Dans les fabriques importantes, le sel de soude sortant du four est reçu sur un transporteur horizontal formé par des feuilles de tôle refroidies inférieurement par de l'eau. Arrivé à l'extrémité opposée, il est assez froid pour être moulu et embarillé ou mis en sacs.

Fabrication directe des cristaux de soude et de la soude caustique aux dépens du bicarbonate. — Quand, en vue d'usages ultérieurs, le sel de soude doit passer en dissolution, on a cherché à éviter la torréfaction du bicarbonate. Toutefois la décomposition complète d'une solution de bicarbonate de sodium à l'ébullition, soit sous la pression normale, soit sous une pression plus élevée est très lente et exige un dégagement coûteux de vapeur d'eau. Il est douteux qu'on arrive économiquement à tomber au-dessous du sel 4/3 ou Urao.

Or la présence de ce sel dans les lessives de carbonate empêche la formation des cristaux ordinaires qui sont remplacés par des cristaux prismatiques très petits et pointus. On est donc obligé d'éliminer l'excès d'acide carbonique par de la soude ou de la chaux caustique. Toutefois, l'auteur est souvent arrivé à tourner cette difficulté, quand il n'y avait pas un trop grand excès d'acide carbonique, en ensemençant quelques cristaux de carbonate neutre quand le contenu des cristallisoirs est sensiblement à la température de cristallisation.

Pour obtenir de beaux cristaux durs, il convient d'ajouter 2 à 3 kilogrammes de sulfate de sodium pour 100 de carbonate.

La caustification de la soude à l'ammoniaque demande notablement plus de chaux caustique que celle des lessives de soude Leblanc, car celles-ci contiennent déjà une certaine quantité d'hydrate de soude. Cette nécessité augmente les dépenses de chaux, mais aussi les pertes, car il se produit plus de Gay-Lussite insoluble.

Parmi les procédés indiqués pour la décomposition des solutions aqueuses de bicarbonate, il est intéressant de citer le brevet allemand de Staub. Rappelons qu'une solution contenant du carbonate ou du sulfure d'ammonium perd presque tout son gaz carbonique ou sulfhydrique au voisinage de 60° sans perdre de quantités sensibles d'ammoniaque. Staub emploie donc une sorte de colonne à distiller dans la partie supérieure de laquelle il fait arriver une solution de bicarbonate de sodium chauffée vers 50°, tandis que dans le bas pénètre un mélange de vapeur d'eau avec de l'ammoniaque, du carbonate ou du sulfhydrate d'ammoniaque.

L'ammoniaque s'élève dans la colonne, rencontre le bicarbonate de sodium et lui enlève une partie de son acide carbonique pour former un carbonate instable à la température de l'appareil; du gaz carbonique se dégage

donc presque pur, si la température du plateau supérieur n'est pas trop élevée, et l'ammoniaque décarbonatée réagit sur une nouvelle quantité de bicarbonate de sodium, jusqu'à ce que celui-ci soit ramené à l'état de sel neutre. D'autre part, à mesure que la solution descend dans la colonne, l'ammoniaque est éliminée et refoulée vers les étages supérieurs, prête à recommencer son rôle, de sorte qu'une fois l'appareil en marche, on n'a plus à introduire que la quantité d'ammoniaque nécessaire pour compenser les pertes qui doivent être assez faibles. Il s'échappe donc du haut de la colonne un courant de gaz carbonique chargé de peu d'ammoniaque que l'on peut renvoyer aux appareils de carbonatation, et du bas une solution de carbonate de sodium neutre.

Staub se propose de faire des sels caustiques de la même façon en opérant sous pression ; la question paraît plus douteuse.

Régénération de l'ammoniaque. — Il nous semble suffisant de renvoyer pour l'étude de cette question à ce qui est écrit dans le chapitre précédent et dans le tome I au sujet de la distillation de l'ammoniaque.

Traitement des eaux résiduaires. — Les eaux qui sortent de la colonne de distillation consistent essentiellement en une dissolution de chlorure de calcium et de chlorure de sodium entraînant en suspension une certaine quantité de corps solides et principalement la chaux mise en excès.

On commencera donc par clarifier ces eaux avant de les déverser dans un cours d'eau. On peut évidemment employer des appareils mécaniques de décantation, mais le plus souvent, on se contente de recourir à l'emploi de vastes bassins disposés en chicanes et fonctionnant alternativement. Les dépôts sont ensuite enlevés et amoncelés au voisinage de la fabrique, tandis que les liquides clairs s'infiltrent dans le sol s'il est suffisamment perméable,

ou sont renvoyés dans un cours d'eau. Il est clair que ces dépôts et les eaux qui en découlent n'ont pas le même inconvénient pour le voisinage que les marcs de soude de la méthode Leblanc : ils ne sont cependant pas sans causer de gros ennuis.

On a cherché à utiliser les dépôts solides à la fabrication du ciment, mais la plupart des usines en sont encore réduites à en encombrer leur voisinage.

On a souvent proposé de concentrer les liquides clairs qui contiennent environ 150 grammes de matières salines par litre pour y pêcher le chlorure de sodium qui forme plus que le tiers de la masse saline, mais cela paierait à peine les frais de concentration et le plus souvent ces eaux sont perdues.

Nous ne reviendrons pas ici sur les essais infructueux tentés pour extraire du chlorure de calcium l'acide chlorhydrique ou le chlore ; nous passerons en revue quelques méthodes proposées pour utiliser le chlorure de calcium.

Thowald Schmidt proposa d'ajouter à la solution *concentrée* de chlorure de calcium et de chlorure de sodium une solution également concentrée de cendres de varechs. Les sulfates de potassium, sodium et magnésium que celle-ci contient sont décomposés et donnent lieu à une précipitation de gypse et d'hydrate de magnésie, mélange utilisable comme *charge* dans la fabrication du papier. Les dernières traces de sulfates sont précipitées par le chlorure de baryum.

A la liqueur claire, Schmidt ajoute ensuite du nitrate de plomb, jusqu'à ce que tout l'iode soit précipité sous forme d'iodure de plomb ; le précipité filtré est traité en vue de l'extraction de l'iode.

La liqueur filtrée est chauffée, puis on précipite par le sel de soude la chaux et la magnésie, on transforme le chlorure de potassium en nitrate par le salpêtre du Chili et on extrait le salpêtre par cristallisation.

Il reste une solution de chlorure de sodium avec des traces de chlorure de potassium qui rentre dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Ce procédé a été essayé en Danemark où l'impôt sur le sel est très élevé, mais la fabrique d'Aalborg l'a bientôt abandonné; dans les autres pays, il paraît inapplicable.

Richardson propose de décomposer le chlorure de calcium par le sulfate d'ammonium et d'extraire le chlorhydrate d'ammoniaque formé par cristallisation.

Schreib a décrit un traitement adopté dans une petite usine ne fabriquant que 1 000 tonnes de sel de soude par an. On commençait par décomposer le chlorure de calcium par de l'acide sulfurique ou des sulfates solubles pour produire du gypse pour papeterie (*pearl hardening*). On employait soit l'acide libre, soit du bisulfate provenant de la fabrication de l'acide azotique, et l'on obtenait ainsi une solution très faible d'acide chlorhydrique. Shreib conseillait d'opérer au contraire avec le sulfate de sodium : $CaCl^2 + Na^2SO^4 = CaSO^4 + 2NaCl$ et de faire rentrer le chlorure de sodium en fabrication. Il est douteux que de grandes usines puissent trouver l'écoulement des énormes quantités de gypse obtenues par ces méthodes.

Autres méthodes de traitement du chlorhydrate d'ammoniaque. — Au lieu de traiter les eaux-mères par la chaux pour régénérer l'ammoniaque, Schreib (*Zeitschr. f. angewandte Ch.*, 1889, p. 445 et 486) propose de les refroidir à 10°, ou mieux 5°, de les additionner de sel marin solide et d'ammoniaque, puis d'y faire passer du gaz carbonique. On précipite ainsi une grande partie du chlorhydrate d'ammoniaque tandis qu'on obtient une solution saturée de sel marin contenant à 5° 25^{gr},5 NaCl et 4^{gr},1 AzH^4Cl par 100 centimètres cubes : cette saumure est renvoyée aux carbonateurs.

Le chlorhydrate d'ammoniaque peut être ensuite traité

par la chaux, dans un appareil distillatoire, pour régénérer l'ammoniaque, ou bien calciné en vase clos avec du carbonate de calcium finement divisé pour être transformé en carbonate d'ammonium. Dans ce cas, on obtient, comme sous-produit, du chlorure de calcium anhydre fondu, que l'inventeur considère comme une source d'acide chlorhydrique et de chlore. Il estime que, par son procédé, on économise 80 kilogrammes de chlorure de sodium par 100 kilogrammes de sel de soude produit.

Les avantages théoriques de ce procédé ne l'ont pas fait adopter en pratique, sans doute à cause des frais considérables et des engorgements qu'entraîne le refroidissement d'aussi grandes masses de liquide.

Teed propose de faire passer les eaux mères dans une tour chaude remplie de fragments calcaires, pour transformer une grande partie du chlorhydrate d'ammoniaque en chlorure de calcium et carbonate d'ammonium. Mais la réaction est très lente avec du calcaire ordinaire ou du marbre aussi finement broyé que possible, et d'ailleurs les frais de broyage s'élèveraient probablement autant que les frais de fabrication de la chaux. Tout au plus pourrait-on recourir, dans les usines où l'on caustifie la soude, aux dépôts boueux de carbonate de calcium précipité, imprégnés de soude caustique. Par suite de la présence d'un réactif si peu soluble, il faudrait renoncer à l'emploi économique des colonnes de distillation continues, et faire l'opération dans des séries de chaudières, avec injection directe de la vapeur d'eau dans la masse. Même en opérant méthodiquement, on arriverait à une consommation de vapeur considérable, car on ne pourrait épuiser une chaudière, ainsi que nous l'avons vu (t. I) qu'en en extrayant au moins la moitié de son liquide sous forme de vapeur.

La société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest a repris une idée analogue. Les eaux-mères, débar-

rassées du carbonate d'ammonium par distillation, sont évaporées dans des vases en tôle doublé de plomb, et l'on recueille d'abord une partie de sel marin, puis le chlorhydrate d'ammoniaque plus ou moins impur, mélangé avec du calcaire en poudre, est calciné dans d'étroites cornues en fonte ; les vapeurs mélangées avec un courant de gaz carbonique sont mises en présence d'eau, dans des réfrigérants appropriés de façon à fournir du bicarbonate d'ammonium cristallisé. Ce procédé ne paraît pas applicable ; d'une part, les vases doublés de plomb ne dureraient pas en présence d'une solution concentrée et chaude de sel ammoniac, d'autre part, les frais de concentration sont beaucoup trop élevés.

Solvay a breveté l'emploi des eaux-mères de la fabrication de la soude à l'ammoniaque pour l'enrichissement des craies phosphatées. Ces craies sont lavées, après broyage, pour être débarrassées des fines poussières, puis séchées et calcinées, et l'on obtient ainsi des phosphates mélangés de chaux caustique. En traitant méthodiquement les solution de sel ammoniac par ces produits calcinés, sous l'action d'un courant de vapeur, on peut dégager l'ammoniaque et obtenir, comme résidu des phosphates riches. Ce procédé, qui ne pourrait avoir que des applications locales, ne semble pas avoir été mis en pratique.

Mond propose de distiller les eaux-mères jusqu'à élimination de l'ammoniaque volatile, puis de continuer l'évaporation en chaudières ouvertes, en pêchant le sel marin, jusqu'à ce qu'on ait extrait le sel ammoniac à l'état sec. Celui-ci est repris à chaud par un excès d'acide sulfurique jusqu'à élimination complète de l'acide chlorhydrique et il reste du bisulfate d'ammonium. Ce sel peut être traité par de l'ammoniaque pour fournir le sulfate neutre, ou employé à l'attaque des phosphorites.

Nous verrons à propos de la fabrication du chlore un

autre emploi du chlorhydrate d'ammoniaque fait par Mond.

De nombreux inventeurs ont proposé de substituer à la chaux la magnésie caustique afin d'obtenir du chlorure de magnésium et d'en extraire le chlore. La plupart des procédés ont été abandonnés à cause de la difficulté d'extraire toute l'ammoniaque. Toutefois en employant un large excès de magnésie et laissant les matières plus longtemps en contact, on peut arriver à éliminer complètement l'ammoniaque et, comme la magnésie est constamment régénérée, on n'a à faire entrer en ligne de compte que les frais d'établissement d'un stock assez considérable de magnésie. Cependant, si l'on réfléchit que les mines de Stassfurt perdent annuellement des quantités de chlorure de magnésium qui fourniraient le monde entier de chlore, il y a lieu de se demander si cette méthode présente un très grand intérêt.

Nouvelle méthode de Schlœsing (1878). — Schlœsing, ayant eu occasion de reprendre, en 1878, de nouveaux essais sur la fabrication de la soude à l'ammoniaque, a séparé la fabrication du bicarbonate d'ammonium et la réaction de ce sel sur le chlorure de sodium.

Ayant décrit (T. I) la méthode de fabrication du bicarbonate d'ammonium, nous n'y reviendrons pas ici, si ce n'est pour rappeler qu'elle rend inutile l'emploi de grandes tours d'absorption et de compresseurs de gaz, et que l'opération ne comportant que des pompes pour circulation de liquides est beaucoup plus simple et plus économique.

Une fois le bicarbonate d'ammonium formé, dans une eau-mère de monocarbonate représentant de 7 à 8 fois son poids, le tout est envoyé dans de grands cylindres verticaux, munis d'un double fond recouvert d'une toile filtrante (fig. 101) et cubant environ $5^{m},5$, jusqu'à ce qu'il y ait environ 5 à 6 tonnes de cristaux accumulés. On

laisse égoutter les cristaux et on n'a pas besoin de les laver.

Cela fait, on répartit sur la surface, au moyen d'un

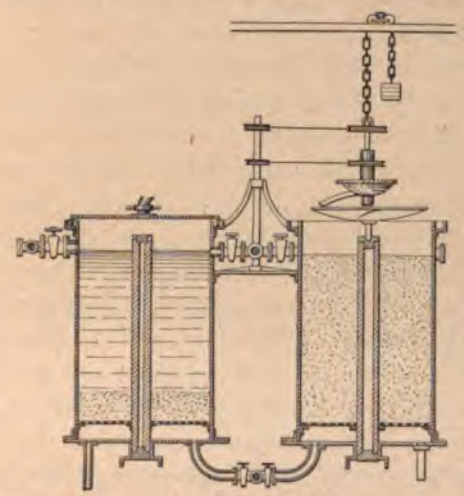


Fig. 101. — Transformation du bicarbonate d'ammonium en bicarbonate de sodium (Schlœsing).

distributeur tournant, une solution de sel marin, légèrement chauffée, car la réaction est endothermique et le refroidissement déterminerait la cristallisation de chlorhydrate d'ammoniaque.

$$\underbrace{\underset{96,2}{NaCl} + \underset{205,6}{(AzH^4)HCO^3}}_{301,8} = \underbrace{\underset{227,0}{NaHCO^3} + \underset{72,7}{AzH^4Cl}}_{299,7}$$

Les sels de calcium et de fer sont immédiatement précipités et forment une couche de quelques centimètres à la partie supérieure, tandis que les sels magnésiens restent en dissolution. Il sort à la partie inférieure une solution formée, comme toujours, par 1/3 de sel marin non décomposé, 2/3 de chlorhydrate d'ammoniaque et 1/3 de bicarbonate d'ammonium. La réaction est ter-

minée quand l'alcalinité due à ce dernier corps diminue et qu'on n'observe plus que l'alcalinité due à la faible solubilité du bicarbonate de sodium. Il reste alors un pain compact de 5 mètres cubes de ce dernier sel; on le lave dans le filtre même avec de l'eau pour déplacer l'eau-mère, puis on vide le filtre et on calcine le bicarbonate dans un four à flammes de façon à obtenir un sel de soude très dense.

D'après le brevet anglais de **Schlœsing**, les filtres consistent en cylindres verticaux dont deux sont toujours en connexion par l'ouverture de soupapes placées en haut de la partie cylindrique. Au fond est une ouverture centrale, fermée en marche par une plaque fixée à une tige de bois creuse occupant presque toute la hauteur. Une ouverture latérale pratiquée sur le fond sert à la sortie des liquides. Enfin à quelque distance du fond est une grille supportant une toile filtrante.

Les cylindres sont munis d'un couvercle mobile, dont l'ouverture centrale communique avec un bac placé plus haut et servant à alimenter chaque filtre.

Quand la charge de bicarbonate d'ammonium est suffisante, on enlève le couvercle et on le remplace par un distributeur tournant (fig. 102) destiné à répartir très uniformément les liquides. Il consiste en une sorte de parapluie renversé, dont le fond est découpé de façon que le vide représente une spirale formant un tour complet et dont le rayon vecteur croît de 0 au rayon extérieur proportionnellement aux nombres impairs quand l'angle formé avec la tangente à l'origine croît proportionnellement aux nombres naturels. Ce distributeur repose sur une crapaudine et est muni d'un pivot vertical portant une poulie actionnée par une courroie.

Fig. 102. — Arrosage homogène de Schlœsing.

Autour de ce pivot et en dessous de la poulie est un arbre creux portant lui aussi à la partie supérieure une poulie, et à la partie inférieure un entonnoir muni de 4 à 8 tuyaux qui aboutissent au bord extérieur du parapluie et y amènent soit la saumure, soit l'eau de lavage. Les deux arbres tournent lentement en sens contraire, de façon que les tuyaux se présentent successivement à tous les rayons du parapluie distributeur. On arrive ainsi à donner un arrosage absolument uniforme sur toute la surface.

Quand la réaction est à peu près terminée, on envoie les liquides filtrés dans un réservoir spécial et on les utilise à une autre opération.

Une fois le lavage terminé, on fait descendre la tige de bois, et l'on fait tomber le sel par l'ouverture ainsi obtenue pour le porter au four.

Emploi du nitrate de sodium. — Au lieu de chlorure de sodium, on peut employer, comme l'a proposé Chance, en 1885, le nitrate de sodium. Comme le nitrate d'ammonium est beaucoup plus soluble que le chlorure, la réaction peut être presque complète et se faire en solutions plus concentrées. Dans ce cas, le nitrate d'ammonium était le but principal de l'opération.

Emploi de la triméthylamine. — Cette base serait trop coûteuse pour la fabrication du sel de soude, mais son emploi est logique pour la transformation du chlorure de potassium en bicarbonate parce que le chlorhydrate de triméthylamine est beaucoup plus soluble que celui d'ammoniaque et permet l'emploi de solutions plus concentrées. Ce procédé a été assez longtemps en usage.

CHAPITRE XVII

PRODUCTION DU CHLORE

Généralités. — L'usage du clore, comme décolorant et désinfectant, présente dans la vie courante et dans l'industrie de nombreuses et très importantes applications.

Mais le maniement du chlore à l'état gazeux est délicat et même dangereux, aussi ne l'applique-t-on guère qu'en papeterie pour le traitement de certaines pâtes provenant de chiffons *bulles* : de plus, au moins en France, le transport du chlore, liquéfié par pression, rencontre une résistance insurmontable des compagnies de chemins de fer.

L'eau chlorée, à cause de sa faible richesse, n'est pas facile à transporter.

Il n'en est plus de même quand on fait entrer le chlore dans la composition des chlorures dits chlorures décolorants, *sels des blanchisseurs*, etc. Ces corps se prêtent facilement au transport et ont une faculté décolorante en proportion avec leur poids.

L'industrie des chlorures décolorants est en connexion directe avec l'industrie de la soude, puisqu'elle permet de tirer parti des deux éléments constituants du sel marin : c'est elle, principalement, qui procure l'emploi de la majeure partie de l'acide chlorhydrique produit dans les fours à sulfate. Elle est devenue même, avec la produc-

tion de la soude caustique, le principal but de l'industrie de la soude par la méthode Leblanc, surtout en Angleterre, et explique le bas prix auquel on peut maintenant livrer le sel de soude, passé de la condition de produit principal à celle de sous-produit.

Historique. — Il ne paraît pas que la connaissance du chlore remonte aussi loin que celle des corps que nous avons étudiés jusqu'ici. Cependant, d'après Kopp, il semble que Van Helmont ait reconnu la présence des corps chlorés dans les vapeurs de l'eau régale. Glauber (1648) et Boyle (1661) paraissent avoir entrevu le chlore.

Toutefois il faut arriver au mémoire de Scheele sur le manganèse (1774) pour voir une étude sérieuse du chlore, et l'indication de ses propriétés décolorantes vis-à-vis des matières végétales : cependant avec les idées qui régnaient à cette époque, Scheele ne considérait pas le chlore comme un *élément*, mais comme de l'*acide muriatique déphlogistiqué*.

L'hydrate de chlore fut découvert en 1785 par Pelletier et par Karsten en 1786, mais il fut considéré comme du chlore solide. Davy démontra que ce produit contient de l'eau, Faraday détermina, en 1823, sa composition et montra à en extraire le chlore liquide.

L'application industrielle des propriétés blanchissantes du chlore, découvertes par Scheele, fut indiquée par Berthollet en 1785. Ce n'est toutefois qu'en 1789 qu'on employa à l'usine de Javel, près de Paris, le procédé de Berthollet pour la production d'une solution destinée au blanchiment, d'après la méthode de Berthollet, par la réaction du chlore sur une solution de potasse caustique, solution connue sous le nom d'*eau de Javel*.

Nous ne rappellons que pour mémoire que Scheele appelait le chlore acide muriatique déphlosgistiqué, et Bertholet acide oxymuriatique désoxygéné. On admettait donc, au début que, suivant les idées de Lavoisier, l'acide

fort, acide chlorhydrique, obtenu aux dépens du sel marin, grâce à l'intervention de l'acide sulfurique, est un composé oxygéné. Cependant Berthollet s'éleva contre cette opinion et, dès 1810, Davy proposa de considérer le chlore comme un élément et de lui donner le nom de *chlorine*, encore adopté en Angleterre. Davy confirma cette notion de la nature élémentaire du chlore.

C'est Berthollet qui fit connaître le premier l'action décolorante du chlore : Gay-Lussac et Balard complétèrent les notions sur les produits oxygénés de ce corps.

Berthollet employa d'abord, pour le blanchiment, la solution de chlore, *l'eau de chlore* : à partir de 1789 il mit en pratique, à l'usine de Javel (Paris), la solution de chlore dans une solution de potasse et prépara ainsi un mélange d'hypochlorite de potassium et de chlorure de potassium, connu alors sous le nom d'*eau de Javel*. La méthode de préparation du nouveau produit fut introduite en Angleterre par Mac Gregor, dans une usine de Glascow et se répandit rapidement en Écosse.

Mais c'est Tennant, de Glascow, qui donna l'impulsion la plus active à la nouvelle industrie ; il breveta, en 1798, la substitution de la chaux, de la baryte et de la strontiane aux alcalis pour la « neutralisation de l'acide muriatique oxygéné », mais il n'était encore pas question de l'emploi de l'hydrate de chaux solide, c'est-à-dire de la fabrication du *chlorure de chaux*, le produit le plus important actuellement parmi les dérivés du chlore. L'emploi de la chaux hydratée fut breveté par Tennant en 1799, et fut mis en pratique à l'usine de Saint-Rollox, près de Glascow. Cette usine a été longtemps le centre le plus important de la production du chlorure de chaux.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, l'acide chlorhydrique produit par les fabricants de soude était presque complètement perdu : sous l'influence de l'*Alkali act*, les industriels anglais, forcés de recueillir et, par suite, d'uti-

liser l'acide chlorhydrique produit dans les fours à sulfate, furent amenés à le transformer en chlore et inondèrent le marché européen de chlorure de chaux.

Quand, à partir de 1875, la nouvelle industrie de la soude à l'ammoniaque vint à menacer les fabricants de soude du continent, ceux-ci commencèrent à se jeter plus résolument du côté de l'industrie des composés chlorés assez négligée jusque là et y cherchèrent une planche de salut, qui, en effet, leur sera tendue tant que la fabrication de la soude à l'ammoniaque ne tirera pas parti du chlore contenu dans le sel marin mis en œuvre. Péchiney d'une part, Schlœsing de l'autre, Mond également, ont montré qu'on peut extraire le chlore des sous-produits de cette fabrication. D'autre part, les procédés électrolytiques, basés sur la décomposition du sel marin, en vue de la production de la soude, ne peuvent guère vivre qu'en fabriquant des chlorures décolorants. Ce sont donc ceux-ci qui paraissent devoir être les grands régulateurs de l'industrie chimique minérale et qui détermineront la vitalité de tel ou tel procédé de fabrication. Il est difficile de prédire à quelle méthode appartiendra le monopole ; il est prudent de laisser l'avenir se prononcer.

Propriétés du chlore. — Le chlore, considéré par les successeurs de Scheele comme de l'acide muriatique oxygéné, ne fut reconnu comme un corps simple qu'à la suite des travaux de Gay-Lussac et Thénard, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

A l'état de liberté, le chlore est un gaz d'un jaune verdâtre, dont la couleur devient plus foncée quand la température s'élève. D'après Faraday, le chlore sec ne se liquéfie, sous la pression ordinaire, qu'en dessous de la température de — 40°, mais sous la pression de 4 atmosphère il devient liquide à 15°.

Le chlore liquide constitue un liquide clair, jaunâtre, d'une densité de 1,33 qui ne se congèle pas à — 90° et

dont la pression de vapeurs varie assez lentement puisqu'il bout à 33°,6 sous la pression de 760 millimètres.

Le chlore gazeux est évidemment incombustible, mais, mélangé avec un certain nombre de matières organiques, il leur communique la propriété de brûler avec une flamme fuligineuse. A l'état de siccité complète, il n'agit pas sur la plupart des matières colorantes, mais en présence de l'humidité, il détruit les matières colorantes végétales. Dans les mêmes conditions, il s'attaque aux matières organiques odorantes et est un puissant agent de désinfection.

Son odeur est très pénétrante et il en faut fort peu dans l'atmosphère pour affecter les bronches, provoquer la toux, la suffocation, et, si les inspirations sont trop fortes, il détermine des crachements de sang. Cependant nombre d'ouvriers paraissent supporter sans trop de difficulté le travail dans les ateliers de chlorures. On emploie, comme antidote, dans les cas simples, le lait en France, le rhum en Angleterre : si les accidents sont un peu plus graves on recourt aux inhalations d'alcool ou d'éther, parfois d'hydrogène sulfuré.

On admet généralement pour poids atomique du chlore 35,37, et en chiffres ronds 35,5. Un litre pèse $3^{gr},1691$ à 0° et sous la pression de 760 millimètres.

La solubilité du chlore dans l'eau présente des irrégularités parce qu'aux environs de 0°, il forme avec l'eau un composé cristallisé : une solution concentrée de chlore dans l'eau peut cristalliser à + 10°. Si on la refroidit et que l'on continue à la mettre en contact avec du chlore, on obtient le composé cristallin $Cl,5H^2O$ contenant 28,29 pour 100 Cl. Ce composé forme une masse soyeuse, d'un blanc jaunâtre, dont la couleur pâlit à mesure qu'on le refroidit. Si on le laisse revenir à la température et à la pression ordinaires, il se transforme rapidement en eau et chlore, puisqu'à la température de 9°,5 il a déjà une

pression de 770 millimètres : mais, en un tube clos, il se change à la température de l'été, en eau et en chlore liquide. Nous verrons plus loin l'application industrielle de ces propriétés à la production du chlore liquide.

L'existence d'un hydrate de chlore modifie profondément la solubilité du chlore dans l'eau : le maximum de solubilité se présente à + 10°. Schönfeld a donné la table suivante de solubilité.

1 volume d'eau absorbe les volumes suivants de chlore calculés à la température de 0° et sous la pression de 760 millimètres.

TEMPÉRATURE	VOLUME	TEMPÉRATURE	VOLUME
10 degrés	2,5852	26 degrés	1,9099
12 —	2,4977	28 —	1,8295
14 —	2,4111	30 —	1,7499
16 —	2,3253	32 —	1,6712
18 —	2,2405	34 —	1,5934
20 —	2,1565	36 —	1,5166
22 —	2,0734	38 —	1,4406
24 —	1,9912	40 —	1,3655

En présence du sel marin ou d'autres chlorures, la solubilité diminue notablement.

D'après Roscoe, la présence d'hydrogène ou d'anhydride carbonique augmente sensiblement la solubilité du chlore dans l'eau, entre les températures de 13° à 38°.

Depuis qu'à l'étranger, au moins, le chlore liquéfié est devenu un article de commerce, il est intéressant de connaître ses propriétés. Voici, d'après Knietsh (*Liebig Ann.*, 259, 100), les tensions de vapeurs du chlore liquide depuis — 102° jusqu'à la température critique (+ 146°), ainsi que le poids spécifique et le coefficient de dilatation du chlore liquide.

TEMPÉRATURE	PRESSION	POIDS SPÉCIFIQUE	COEFFICIENT de DILATATION MOYEN
degrés			
— 102	Solide.	»	»
— 88	37mm,5	»	»
— 85	45 0	»	»
— 80	62 5	1,6602	
— 70	118	1,6382	
— 60	210	1,6167	0,001409
— 50	350	1,5945	
— 40	560	1,6720	
— 30	912	1,5485	
— 20	1 388	1,5232	0,001793
— 10	1 999	1,4965	
± 0	2 781	1,4690	
+ 10	3 762 = 4,95atm	1,4405	0,001978
+ 20	5 031 = 6,62	1,4118	0,002039
+ 30	6 650 = 8,75	1,3815	0,002190
+ 40	8 740 = 11,50	1,3510	0,002260
+ 50	11 172 = 14,70	1,3170	0,002690
+ 60	14 136 = 18,60	1,2830	
+ 70	17 480 = 23,00	1,2430	0,003460
+ 80	21 584 = 28,40	1,2000	
+ 100	31 692 = 41,70	»	»
+ 110	» 50,80	»	»
+ 120	» 60,40	»	»
+ 130	» 71,60	»	»
+ 140 point critique.	» 93,50	»	»

Emploi du bioxyde de manganèse pour la fabrication du chlore. — Si nous laissons de côté quelques procédés chimiques peu répandus et les procédés électrolytiques qui prennent pour point de départ des chlorures, c'est à l'acide chlorhydrique que s'adresse la grande industrie chimique pour produire le chlore, soit qu'on emploie cet acide sous forme gazeuse, à la sortie des fours à sulfate, comme dans le procédé Deacon, soit

qu'on commence par le condenser dans l'eau, à l'état de solution riche.

Pour extraire le chlore de l'acide chlorhydrique, il faut brûler l'hydrogène de ce dernier.

Nous verrons qu'actuellemeut, dans la grande industrie, c'est directement ou indirectement l'oxygène atmosphérique qui brûle l'hydrogène et met ainsi le chlore en liberté ; mais, dans les anciennes méthodes et encore maintenant, dans la petite industrie, ce rôle d'oxydant appartient à un oxyde supérieur d'un métal incapable de fournir, dans les conditions où on opère, un chlorure équivalent à l'oxyde.

L'oxyde supérieur auquel on s'adresse est un oxyde du manganèse, bioxyde de préférence et parfois oxyde intermédiaire entre celui-ci et le protoxyde.

En réalité l'oxyde de manganèse naturel auquel on recourt n'est presque jamais le bioxyde pur : c'est le plus souvent un mélange constitué par :

La pyrolusite MnO^2 contenant 18,2 pour 100 d'oxygène *actif*, tendre, et à texture prismatique ;

La polianite, bioxyde, dure et d'une forme cristalline différente ;

La braunite (braunmanganerz) Mn^2O^3, ne contenant que 10 pour 100 d'oxygène *actif*, que l'on peut considérer comme un oxyde salin MnO,MnO^2 ;

La manganite ou acerdèse (glanzmangan) qui est un sesquioxyde hydraté Mn^2O^3,H^2O ne contenant que 7,5 d'oxygène *actif* ;

L'hausmannite (schwarzmanganerz) $Mn^3O^4 = 2MnO, MnO^2$ qui ne contient que 6,95 pour 100 d'oxygène *actif*.

Cette richesse en oxygène a un grand intérêt pour les petits fabricants qui sont réduits à rejeter, après chaque opération, le chlorure de manganèse formé ; mais, dans la grande industrie, en tant du moins qu'elle utilise encore le manganèse, l'intérêt est beaucoup moindre, car

après chaque opération le manganèse est régénéré sous la même forme quelle que soit la matière première d'où l'on parte : la composition originelle n'a donc d'importance que pour les quantités relativement faibles de minerai mises en œuvre en vue de couvrir les pertes forcées qu'entraîne la régénération.

Au reste, la métallurgie du fer qui emploie des quantités considérables de minerais manganifères a contribué à épuiser rapidement les minerais riches.

La France possédait autrefois un gisement riche de manganèse à Romanèche (Rhône), ce gisement est épuisé.

Jusqu'à la moitié de ce siècle, les principaux gîtes étaient en Allemagne : on connaissait surtout Ilmenau et Elgersburg en Thuringe, Ihlefeld dans le Harz, Giessen, Nassau, Siegen.

Si l'on met de côté les échantillons choisis, le minerai marchand ne titrait guère que 60 pour 100 MnO^2, et sa qualité a progressivement décliné ; aussi, depuis 1860 a-t-il été progressivement remplacé par les minerais de la province de Huelva. L'Angleterre en possède quelques gisements dans le Devonshire. Les minerais allemands, quand ils sont riches, sont préférés aux minerais espagnols, parce qu'ils sont plus tendres et plus attaquables par les acides faibles ; on perd donc moins d'acide chlorhydrique en fin de fabrication : au reste, cette considération ne touche guère que les petits fabricants, puisque les autres, qui emploient encore le manganèse, le régénèrent.

Le Chili contient d'importants gisements dans les provinces d'Atacama et de Coquimbo. On en trouve aussi dans le Caucase, surtout aux environs de Chiatur, province de Kotaïs. Dans la Transcaucasie, la production du minerai de manganèse s'élevait en 1890 à 182 400 tonnes.

Actuellement ce n'est plus l'industrie chimique, mais

bien la métallurgie du fer qui est devenue le principal client des mines de manganèse : et cela a changé la face du marché, car ce n'est plus l'oxygène disponible, mais bien le métal manganèse qui est recherché par les métallurgistes.

Nous serons amenés, avec tous les chimistes, à considérer, dans ce qui suit, le bioxyde de manganèse comme un acide : de sorte que l'hausmannite et la braunite seront des oxydes salins répondant aux formules $2MnO,MnO^2$ et MnO,MnO^2.

On doit à Gorgen (*Bull. soc. chim.*, 1888, 49, 757) une étude chimique importante sur les oxydes du manganèse.

En calcinant de l'acerdèse pendant 6 heures entre 275° et 310°, il a obtenu le bioxyde sensiblement anhydre, puisque la teneur en oxygène *actif* s'est élevée de 10,10 à 18,10 pour cent. On n'obtient pas ce résultat avec la braunite, l'hausmannite, etc.

Gorgen a étudié plus tard (1890) la production artificielle du bioxyde de manganèse par voie humide. Il a montré que ce bioxyde, acide manganeux, peut se produire à l'état anhydre et à l'état hydraté et a des propriétés nettement acides. Cette acidité ne se manifeste pas seulement vis-à-vis des bases libres ; l'acide manganeux peut déplacer l'acide carbonique, l'acide acétique et même l'acide sulfurique.

Rousseau (C. R., 116, 1060) a montré que l'acide manganeux est divalent, mais qu'il peut, dans certains cas, avoir une capacité de saturation plus grande, et que l'on peut obtenir la combinaison $2CaO,MnO^2$.

D'une façon générale, sans qu'on puisse facilement fixer des valeurs industrielles, il est bon de connaître les propriétés physiques des minerais, outre leurs qualités chimiques. En général, les minerais tendres, ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, sont les meilleurs parce qu'ils

sont plus facilement attaquables et permettent d'épuiser davantage l'acide chlorhydrique mis en œuvre.

Pour la petite industrie qui ne récupère pas le manganèse, la valeur des minerais de ce métal dépend, en première ligne, de leur *oxygène disponible*, c'est-à-dire de la quantité d'oxygène qu'ils contiennent en sus de l'oxygène appartenant au protoxyde. Dans la pratique on ne taxe pas les minerais d'après leur teneur en oxygène disponible, mais d'après la quantité de bioxyde de manganèse qui contiendrait cette même teneur en oxygène disponible. Ainsi du sesquioxyde de manganèse pur $Mn^2O^3 = MnO,MnO^2$ est calculé pour la quantité de MnO^2 qu'il contient; de même l'oxyde rouge $Mn^3O^4 = 2MnO,MnO^2$, le protoxyde n'est pas compté. On dit donc qu'un minerai de manganèse titre, par exemple, 70 pour 100 de manganèse, quand il peut dégager autant de chlore que le poids de bioxyde pur équivalent à sa composition.

Toutefois la quantité de protoxyde de manganèse contenue dans un minerai est loin d'être indifférente : d'une part, lors de la mise en œuvre, le protoxyde de manganèse consomme, comme tous les autres protoxydes, une quantité équivalente d'acide chlorhydrique inutilement ; mais, par contre, dans les grandes usines, tandis que les autres oxydes sont perdus, le protoxyde de manganèse des minerais primitifs concourt à la production d'oxyde actif et utilisable. On ne peut donc, dans ce dernier cas, lui donner une valeur nulle ou même négative. Quant aux autres compagnons du manganèse, dans le minerai, les uns sont sans inconvénient, parce qu'ils ne consomment pas inutilement d'acide chlorhydrique, comme les silicates indécomposables ou le quartz ; d'autres, au contraire, sont éminemment nuisibles : en particulier, le protoxyde de fer qui absorbe de l'oxygène ; les silicates facilement décomposables sont également dangereux, car la silice gélatineuse provenant de leur attaque, englobe

des fragments non altérés et les soustrait à l'action de l'acide chlorhydrique. Parmi les corps étrangers les plus dangereux, il convient de classer les carbonates alcalino-terreux qui, non seulement consomment inutilement de l'acide chlorhydrique pour leur saturation, mais diluent encore le chlore avec du gaz carbonique dont nous aurons à étudier l'action pernicieuse sur les chlorures décolorants. En Angleterre on refuse toute valeur à un minerai contenant plus de 1 pour 100 d'anhydride carbonique.

Aussi dans le commerce des oxydes de manganèse destinés à l'industrie chimique, on tient compte de la consommation d'acide chlorhydrique, mais dans une certaine mesure. C'est ainsi, qu'en Angleterre, on prend pour *norme*, quand il s'agit de manganèse allemand, une teneur de 60 pour 100 de peroxyde à l'état sec : on refuse les minerais titrant moins de 57 pour 100 MnO^2 (théorique) et on admet une certaine bonification, généralement 2 schellings par tonne pour chaque unité au-dessus ou au-dessous de 60 pour 100. Pour les minerais espagnols, ou analogues, la valeur normale est 70 pour 100 MnO^2 avec bonification de 2 sch.,5 par unité et minimum de 65 pour 100 MnO^2. On exige, ainsi que nous l'avons dit, une teneur maximum de 1 pour 100 CO^2, parfois même de 0,5 pour 100.

Acide chlorhydrique. — Au début de la fabrication, on faisait réagir sur le bioxyde de manganèse, du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique :

$$MnO^2 + 2NaCl + 2SO^4H^2 = MnSO^4 + Na^2SO^4 + Cl^2 + 2H^2O.$$

On obtenait ainsi un mélange de sulfate de manganèse et de sulfate de sodium, à peu près sans emploi, mais les bénéfices sur la fabrication du sel de soude étaient tels que cet inconvénient était insignifiant.

On ne rencontre plus cette fabrication que dans des

cas exceptionnels, lorsque les frais de transport de l'acide chlorhydrique sont énormes vis-à-vis de ceux de l'acide sulfurique.

Dès que les progrès de l'industrie chimique et l'obligation légale de récupérer le gaz chlorhydrique eurent forcé les fabricants à améliorer la condensation de ce dernier corps, on a abandonné le procédé de Berthollet, et, au lieu de faire indirectement de l'acide chlorhydrique, on l'a employé immédiatement.

Toutefois, on ne peut pas employer commercialement de l'acide chlorhydrique à une concentration quelconque : le concentration minima dépend, il est vrai, de la nature du minerai de manganèse employé : plus celui-ci est compact, plus il est difficile à attaquer par l'acide chlorhydrique étendu, même sous l'action de la chaleur. Au reste, l'emploi de la chaleur n'est pas à recommander, car, à partir de 45° à 50°, à côté de la réaction principale

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2Cl + 2H^2O$$

on observe une réaction accessoire, d'autant plus sensible que la température est plus élevée :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl^2 + H^2O + O$$

qui consomme inutilement de l'acide chlorhydrique et du manganèse.

On admet généralement qu'avec des minerais de manganèse tendres, la limite inférieure de concentration de l'acide chlorhydrique résiduel est 5 pour 100 HCl ; avec des minerais en roche, durs, cette limite s'élève souvent à 7 et 8 pour 100, même à l'ébullition. Avec les oxydes hydratés régénérés, la limite s'abaisse un peu. On utilise donc d'autant mieux l'acide chlorhydrique qu'il est originairement plus concentré.

Les impuretés de l'acide chlorhydrique n'ont qu'une

importance médiocre quand il s'agit de traiter le minerai naturel de manganèse : en effet le fer, l'arsenic, l'acide sulfurique et les autres matières étrangères sont en quantité négligeable. Même 2 ou 3 pour 100 d'acide sulfurique, quantité qui se rencontre très souvent dans l'acide provenant de la calcine, ne présentent que peu d'inconvénients.

Il en est tout autrement si l'acide chlorhydrique doit être employé dans le procédé Weldon ou le procédé Deacon : nous en verrons plus loin les raisons.

Quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse à froid, il se produit vraisemblablement la réaction suivante :

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^4 + 2H^2O.$$

Mais le tétrachlorure de manganèse est un corps instable, il donne une solution d'un brun foncé qui tend, même à la température ordinaire, à se décomposer en $MnCl^2$ et $2Cl$, et par suite est complètement détruit surtout au voisinage de 100°. On devrait, d'après cette formule, ne dépenser que 170 parties de HCl pur, ou 530 de HCl à 20° B pour 100 de bioxyde de manganèse mesuré dans le minerai : mais, dans la pratique, on emploie 10 pour 100 et parfois même 100 pour 100 en plus, suivant la méthode adoptée et le minerai employé.

Appareils pour la production du chlore dans la petite industrie. — Au début de la fabrication industrielle du chlore on recourait, avons nous vu, à la fabrication simultanée de l'acide chlorhydrique et du chlore dans un même appareil, et d'après Klason (*Ber. deut. Chim. Gesell.*, 1890, p. 334), on adoptait les proportions que comporte l'équation suivante :

$$2NaCl + MnO^2 + 2H^2SO^4 = Na^2SO^4 + MnSO^4 + 2H^2O + 2Cl,$$

comportant (pour du minerai de manganèse à 90 pour 100) 5 parties de minerai, 11 de sel marin, 14 d'acide sulfurique concentré, étendus d'un égal volume d'eau. On obtenait 95 pour 100 du chlore théorique.

La réaction se faisait dans des vases en fonte, garnis de plomb et munis d'agitateurs (fig. 103). Ces appareils constituaient, en principe, une cornue (d'où est provenu le nom anglais encore employé de *still*) en plomb ; la partie inférieure de la panse était entouré d'une enveloppe en tôle, chauffée par un courant de vapeur. Parfois même, la cornue était simplement placée dans un bain en fonte, chauffé à feu nu. Sur la partie supérieure de la cornue étaient ménagées deux tubulures à joint hydraulique, l'une pour l'introduction de la poudre de bioxyde de manganèse, l'autre pour le dégagement des gaz, enfin, sur le côté était un entonnoir de sûreté permettant d'introduire l'acide sulfurique. Dans l'axe de l'appareil, un agitateur, doublé de plomb, mélangeait la boue de bioxyde de manganèse avec l'acide. Enfin, un tuyau permettait d'extraire la masse épuisée.



Fig. 103. — Chlore par le sel marin et l'acide sulfurique.

Si l'on s'en rapporte aux anciens comptes rendus, ce procédé rudimentaire fut employé pendant plusieurs dizaines d'années. Il avait cependant de grands défauts. D'une part le résidu, formé de sulfates acides de sodium et de manganèse était inutilisable, d'autre part, l'acide chlorhydrique, mis en liberté et chaud, attaquait le vase de plomb et le mettait rapidement hors d'usage.

On commença donc par substituer à l'appareil décrit ci-dessus, un vase en grès, chauffé dans un bain et recouvert par un chapiteau de plomb, de façon que le chlore seul fut en contact avec le métal, ce qui dimi-

nuait notablement l'entretien de l'appareil producteur, puis on chercha à tirer partie du sulfate acide de sodium en divisant l'appareil en deux parties: dans la première on produisait la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, dans la seconde la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse: tantôt on faisait arriver le gaz chlorhydrique dans de l'eau contenant en suspension du bioxyde de manganèse, tantôt on le dirigeait dans le bas d'une colonne en grès contenant du bioxyde de manganèse en fragments légèrement humecté.

Dans les installations modernes, les deux opérations sont absolument séparées: on fabrique l'acide chlorhydrique par les méthodes que nous avons étudiées, et on fait réagir autre part cet acide sur le bioxyde de manganèse.

Les dispositifs adoptés et l'utilisation des sous-produits dépendent de l'importance des installations.

Dans la banlieue des grandes villes, où la clientèle des blanchisseurs et la clientèle ménagère consentent à payer largement les chlorures décolorants solubles, la production est très simple et surtout peu économique. Les sous-produits sont envoyés à l'égout.

Mais dans les grandes usines, où les matières fabriquées doivent aller souvent au loin, il convient de viser à l'économie des matières premières et de récupérer les produits utilisables. Il y a donc deux industries différentes à envisager.

Dans les petites fabriques de chlorures décolorants et dans nombre de papeteries, en emploie encore des batteries de bonbonnes en grès (fig. 104). Ce sont généralement des bonbonnes ventrues, cubant de 100 à 150 litres. Elles portent sur les parties latérales deux tubulures, l'une servant à l'introduction de l'acide chlorhydrique et à l'extraction des liqueurs épuisées, l'autre au

dégagement du chlore. A la partie supérieure est une large ouverture munie d'un joint hydraulique et recevant un couvercle en grès. Par cette ouverture, on fait descendre un cylindre en grès, percé dans la partie inférieure de trous de 1 centimètre de diamètre, et à la partie supérieure de deux trous plus grands, permettant de saisir la pièce avec des crochets et de l'extraire. Cette corbeille perforée est capable de contenir 50 kilogrammes de minerai de manganèse en morceaux.



Fig. 104. — Fabrication en petit du chlore.

Ces bonbonnes sont disposées, au nombre de 4 ou de 8, dans un bac en bois doublé de plomb, ou en ciment, qui est chauffé par un jet de vapeur.

Un tuyau de plomb courbé et luté avec un mastic à base d'huile de lin et de feldspath met chaque bonbonne en communication avec un tuyau général en plomb servant de collecteur des gaz.

Une fois l'opération terminée, on extrait, à l'aide d'un siphon la solution manganésée par l'ouverture qui sert à l'introduction de l'acide chlorhydrique.

En général la charge de manganèse correspond à 2 et même 4 opérations.

Ces petits appareils comportent, d'après leur description même, une main-d'œuvre considérable, et ne peuvent se prêter qu'à une industrie restreinte, ayant un riche débouché comme dans les faubourgs des grandes villes : d'autre part, leur installation est beaucoup moins coûteuse que celle des grands vases producteurs de chlore dont nous allons avoir à nous occuper et, somme toute, ils donnent une bonne utilisation de l'acide chlorhydrique, parce que celui-ci n'est pas étendu par de la vapeur d'eau. On peut arriver à ne perdre que 5 à 7 pour 100 d'acide, tandis que, dans les grands appareils,

la perte atteint facilement le double. Mais, par contre, la grande industrie fait rentrer en fabrication le manganèse après l'avoir récupéré, tandis que la petite industrie le perd.

Grands appareils industriels. — Dans les grandes usines, les appareils à chlore fonctionnant avec le manganèse en roches sont formés de plaques en matériaux inattaquables aux acides, tels que la lave où le grès. Généralement, ils ont la forme octogonale (fig. 105); les pièces latérales sont consolidées par des tirants en fer et rendues étanches par un mastic d'argile et de goudron. Des saillies supportent à $0^m,15$ du fond une plaque perforée destinée à recevoir les fragments de bioxyde de manganèse. Le couvercle est constitué par une lame de plomb, ou par des plaques de grès assemblées et reposant sur un pilier central. Celui-ci, qui est d'une pièce, est percé sur toute sa longueur et sert à l'introduction de la vapeur, au-dessous de la plaque perforée : ce conduit en pierre est relié avec le tuyau de conduite de vapeur par un tuyau en plomb. Mais le robinet de réglage qui est en bronze serait rapidement attaqué si l'on ne prenait la précaution de le protéger par un joint hydraulique. On se contente parfois de recourber le tuyau de plomb en une spirale, dans laquelle la vapeur que laisse suinter le robinet se condense de façon à occuper la partie la

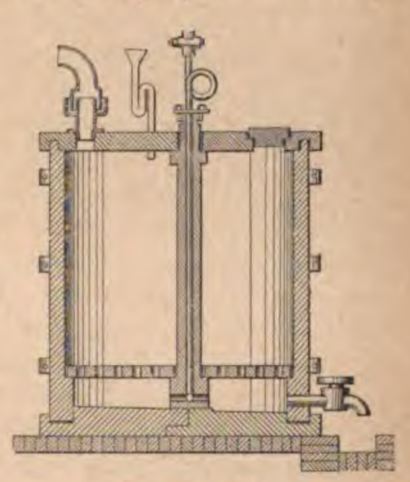


Fig. 105. — Still.

plus basse. Parfois pour plus de sûreté, on adopte la disposition indiquée (fig. 106). Le tube de plomb est replié en ∿ et communique par un tube très étroit soudé près de la courbure inférieure avec un réservoir plein d'eau. Quand le robinet est ouvert, l'eau est refoulée et une très petite quantité de vapeur vient se condenser dans le réservoir, tandis que le restant arrive dans l'appareil à chlore. Aussitôt le robinet fermé, le vide formé par la condensation appelle l'eau du réservoir qui obture instantanément le tube.



Fig. 106 — Protection du robinet.

Un autre tuyau de sûreté amène l'acide chlorhydrique; un tuyau plus large, souvent en plomb, sert au dégagement du chlore. Enfin, au-dessous de la grille est ménagé un orifice de vidange, tantôt fermé par un tampon de bois, tantôt par un gros robinet de grès.

Le tout est établi sur une solide fondation maçonnée au goudron.

Généralement plusieurs appareils producteurs sont reliés en batterie sur une conduite générale, il convient donc de les isoler quand on les arrête. Pour cela, on emploie souvent un coude mobile en plomb, assemblé avec le tube d'échappement et le collecteur par un joint hydraulique. Quelquefois le tube est fixe, mais disposé en Y et on détermine l'obturation en soulevant convenablement un vase rempli d'eau de façon à boucher la base du coude. Il est facile d'imaginer nombre d'autres dispositifs.

Un grand trou d'homme permet de nettoyer l'appareil.

Dans les grandes installations, lorsque le bioxyde de manganèse brut est épuisé, on ouvre le robinet de vidange et ensuite on lave à grande eau ; la plaque perforée est nettoyée et remise en place, puis le robinet de vidange fermé. On introduit une nouvelle charge de bioxyde

(500 kilogrammes environ) en morceaux de la grosseur d'un œuf de poule, on pose le couvercle du trou d'homme et on mastique les joints à l'argile grasse, que l'on a soin de maintenir humide pour l'empêcher de se fendiller. Quelquefois, on lute avec un mastic formé de terre de pipe et d'huile de lin. Le mastic de goudron, employé pour les joints fixes, ne convient pas ici, parce qu'il durcit trop.

Cela fait, on laisse arriver l'acide chlorhydrique provenant d'un réservoir jaugé jusqu'à ce qu'il ait rempli les trois quarts du vase. Pour éviter un dégagement tumultueux de chlore, il convient de faire couler lentement l'acide de façon à mettre plusieurs heures pour vider le réservoir.

Le dégagement de chlore commence aussitôt à froid, d'autant plus vivement que l'acide est plus concentré. On doit d'ailleurs s'attacher à employer un acide aussi concentré que possible, car il est peu pratique de continuer l'attaque, avec la plupart des minerais de manganèse, quand l'acide ne titre plus que 5 pour 100. La perte en acide est donc d'autant plus grande que l'acide mis en œuvre était plus dilué. On peut considérer comme pratiquement inutilisable un acide marquant moins de 12° B; dans ces conditions on perdrait sensiblement 50 pour 100 de HCl mis en œuvre, tandis que l'emploi d'acide marquant 20° à 22° B réduit la perte à 25 ou 30 pour 100, dans le cas du chauffage par introduction directe de vapeur qui réduit la densité de l'acide. On peut, du reste, diminuer encore les pertes en commençant l'attaque du manganèse neuf avec les solutions acides de chlorure de manganèse, quand le minerai est poreux et facilement attaquable.

Le dégagement du chlore se fait spontanément pendant 8 à 10 heures sansqu'on ait besoin de chauffer ; peu à peu il diminue d'intensité et il convient dès lors d'en-

voyer de la vapeur dans l'appareil. Pour éviter un échauffement trop rapide, il est rare qu'on envoie la vapeur d'une façon continue : le plus souvent on chauffe 10 minutes toutes les heures et en surveillant soigneusement la marche de l'opération, de façon que le dégagement ne devienne pas assez violent pour forcer la résistance des gardes hydrauliques. Aussi, quand un certain nombre d'appareils producteurs sont en batterie, se garde-t-on de les chauffer en même temps : on donne la vapeur successivement à chaque appareil ou à chaque goupe de deux appareils de façon à faire le tour de la batterie en 1 heure.

La température des appareils s'élève peu à peu, mais il est bon de ne pas atteindre finalement 90°, pour ne pas dégager un gaz trop chargé d'humidité.

Lorsque, malgré l'élévation de la température, le dégagement de chlore est devenu très faible, on ouvre le robinet de vidange et on laisse écouler le liquide brun verdâtre pratiquement épuisé : ce liquide continue à dégager des quantité très sensibles de chlore, dues probablement à la décomposition lente du corps $MnCl^4$: on est donc obligé à de grandes précautions, pour éviter les plaintes du voisinage, si l'on doit rejeter au dehors les liquides épuisés. Le plus souvent, dans ce cas, on fait la vidange entre 2 heures et 4 heures du matin, quand il n'y a personne dans les rues. Cet inconvénient grave disparaît dans les usines travaillant par la méthode Weldon, parce qu'on peut envoyer les liquides dans des vases clos d'où les gaz sont dirigés dans des tours de grès arrosées avec un lait de chaux.

Dessiccation du chlore. — Dans les installations ordinaires, on se contente généralement de faire circuler le chlore humide dans de longues conduites aériennes où la majeure partie de la vapeur d'eau se condense. Il y a avantage à prendre cette précaution si l'on veut fabriquer du chlo-

rure de chaux de bonne qualité. Mais elle est insuffisante quand il s'agit de certains usages spéciaux, tels que la production du tétrachlorure d'étain ou du chlore liquide. Dans ce cas, on commence la dessication comme ci-dessus, puis on l'achève en faisant passer les gaz dans une tour arrosée d'acide sulfurique.

Chlore liquide. — On produit depuis un certain nombre d'années déjà du chlore liquide que l'on transporte comme les anhydrides sulfureux ou carbonique dans des syphons en fer ou en cuivre, car on sait que le chlore parfaitement sec n'attaque pas ces métaux. Mais, en France, les compagnies de chemin de fer se refusent au transport d'un produit aussi actif et doué de propriétés aussi corrosives quand il se trouve en contact avec l'humidité.

Le chlore est un gaz facilement liquéfiable, puisqu'il passe à l'état liquide à —34° sous la pression ordinaire, ou à environ 6 atmosphères à la température normale. Mais on avait longtemps hésité à le faire pour les raisons ci-dessus et parce que l'on avait dans le chlorure de chaux un véhicule capable de fournir 100 fois son volume de chlore actif, dans des conditions très faciles à réaliser. Toutefois cette source industrielle de chlore transportable n'est réellement commode que si elle peut être employée directement, ou dégager son élément actif sous l'influence du gaz carbonique contenu dans l'atmosphère. Son emploi devient compliqué et coûteux s'il faut remettre en liberté le chlore par l'action d'acides, tels que l'acide chlorhydrique ou sulfurique, et, dans l'industrie, on se trouvait alors obligé de fabriquer le chlore sur place ainsi que nous l'avons vu précédemment.

Lorsqu'il s'agit d'employer le chlore dans des pays d'outre-mer ou très éloignés des centres de fabrication, comme dans les mines d'or du Transwaal, ou de l'appliquer à des industries n'en consommant que de petites quantités, l'emploi du chlore liquéfié est très commode,

en ce sens que ce corps peut voyager dans des récipients de fer, dont un litre de capacité fournit 400 litres de chlore.

La société *Badische Anilin und Sodafabrik* emploie pour la production du chlore liquide l'appareil suivant (fig. 107). Un piston plein se meut dans un corps de pompe terminé par une partie renflée faisant partie d'une sorte de tube en U dont une branche et la partie inférieure de l'autre branche contient de l'acide sulfurique concentré, dans lequel le chlore est presque insoluble, tandis qu'au-dessus est du pétrole, la couche de séparation des deux liquides est dans le renflement, de façon que la vitesse de son déplacement soit faible, ce qui évite la production d'une émulsion. La branche de droite communique, à la partie supérieure, avec un réservoir muni d'un niveau d'eau, par un clapet de refoulement et une ouverture étroite que peut fermer un pointeau, et à la partie inférieure, par un clapet d'aspiration avec une source de chlore sec. Par suite le mouvement du piston a pour résultat d'aspirer le chlore à travers l'acide sulfurique et de le refouler dans le réservoir supérieur qui est en communication avec un réfrigérant et le réservoir où le chlore doit se liquéfier.

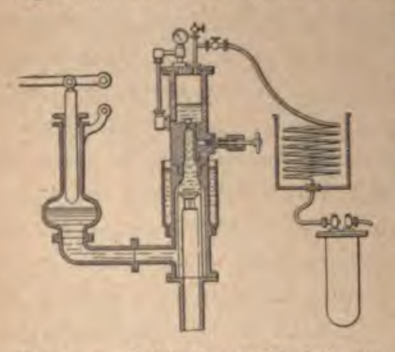


Fig. 107. — Fabrication du chlore liquide.

Pour empêcher que du chlore passe à l'état liquide dans l'acide sulfurique, la branche de droite est entourée d'un manchon d'eau chaude. Toutefois, il pourrait rester à la fin du refoulement une bulle de chlore dans le corps de pompe, et, au mouvement suivant d'aspiration, ce gaz

comprimé à 16 atmosphères se détendrait et l'opération se trouverait arrêtée. Pour obvier à ce danger, on laisse ouvert le tube latéral en desserrant le pointeau, il entre donc dans le corps de pompe un peu d'acide sulfurique provenant du réservoir supérieur chaque fois que le piston est soulevé, puis, le piston s'abaissant, le refoulement oblige tout l'acide sulfurique introduit à chasser à travers la soupape les dernières traces de chlore, de sorte que l'opération peut continuer.

On peut employer pour la construction de l'appareil les métaux suivants qui sont inattaquables par le chlore sec et l'acide sulfurique concentré : fonte, fer, acier, bronze phosphoreux, laiton, cuivre, zinc, plomb. Le corps de pompe est en fer, le réservoir en acier, le réfrigérant en cuivre, les soupapes en bronze phosphoreux, les joints en plomb et amiante.

La conservation et le transport du chlore liquide se font dans des cylindres en acier, protégés intérieurement par une chemise de plomb, de laiton ou de cuivre, pour éviter l'action nuisible d'une trace d'humidité. Les pièces mobiles en contact avec l'air sont protégées par une couche de vaseline fondue.

La vente du chlore liquide se fait dans des cylindres en acier de $1^m,30$ de longueur et $0^m,24$ de diamètre intérieur, épais de 10 millimètres et éprouvés à la pression de 50 atmosphères. Chaque cylindre contient 60 kilogrammes de chlore. Il est muni de 2 soupapes dont l'une fournit du chlore gazeux, l'autre du chlore liquide.

Marx met en pratique un procédé basé sur la production de l'hydrate de chlore pour extraire ce corps d'un mélange gazeux et le liquéfier ensuite par la méthode de Faraday (fig. 108). Le gaz est amené dans un cylindre métallique, doublé de plomb et refroidi extérieurement, dans lequel une pompe projette sous forme d'un jet vertical retombant en pluie une solution saline

incapable de se congeler à quelques degrés au-dessous de 0. Il emploie de préférence une solution de chlorure de magnésium. Le chlore s'y dissout et forme bientôt l'hydrate solide. Celui-ci tombe sur une plaque perforée qui le retient, tandis que la solution filtrée est reprise par la pompe et refoulée de nouveau, après s'être refroidie dans un serpentin convenable.

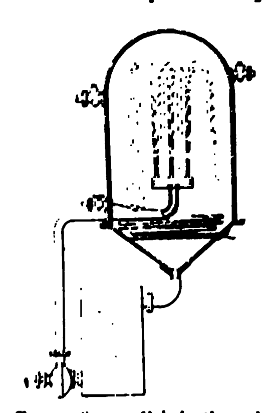


Fig. 108. — Fabrication de l'hydrate de chlore.

Quand le filtre est chargé d'une quantité suffisante d'hydrate, on cesse d'envoyer du chlore, et on fait arriver dans un serpentin clos, reposant sur le filtre, de l'eau à 35° ou 40°. On dégage donc du chlore pur que l'on dirige dans un récipient refroidi, où la vapeur d'eau entraînée se dépose sous forme d'hydrate de chlore, et dans ce récipient, on reprend le gaz sec pour le comprimer dans le réservoir où il se liquéfiera.

CHAPITRE XVIII

UTILISATION DU CHLORURE DE MANGANÈSE

Généralités. — Les liquides extraits des appareils producteurs de chlore contiennent principalement du chlorure de manganèse avec un excès d'acide chlorhydrique et du chlore, ainsi que les chlorures des métaux existant dans le minerai de manganèse.

Black *(Tyne Social chemical Society)* donne la composition suivante d'un liquide résiduaire :

HCl.	6,6220 =	6,622 HCl	pour 100
Al^2Cl^6.	0,6200 =	0,500	—
Fe^2Cl^6.	0,4551 =	0,310	—
$MnCl^2$.	10,5700 =	6,120	—
H^2O.	81,7329	»	—
	100,0000	13,552	—

Si l'on compte que la production du chlore par la quantité de manganèse mise en œuvre a absorbé 6,120 pour 100 HCl, il en résulte que la quantité totale de HCl mis en œuvre a été : 13,552 + 6,120 = 19,672 pour 100. On n'en a donc utilisé pour la réaction chimique utile que $\frac{12,240}{19,672} = 62,2$ pour 100 ; l'acide chlorhydrique resté libre représente 33,6 pour 100, et l'acide combiné au fer et à l'aluminium 4,1 pour 100. Sur le continent où

Dans la pratique industrielle, il est inutile de chauffer, car la réaction développe assez de chaleur. Il est même très mauvais de chauffer en dehors de la présence d'un excès de chlore, parce qu'il se dégage alors beaucoup d'oxygène et se forme beaucoup de chlorure de calcium.

D'après Lunge et Landolt, une solution de chlorate, une fois faite, ne dégage pas d'oxygène à l'ébullition, en dehors de la présence de métaux ou de corps réducteurs : la décomposition ne porte que sur l'hypochlorite.

Production du chlorate de magnésium. — Il semble que Weldon a, le premier, proposé de substituer à la chaux la magnésie dans la fabrication du chlorate de potassium, de façon à séparer plus facilement, par concentration, le chlorure qui se forme inévitablement et à en extraire soit de l'acide chlorhydrique, soit du chlore. Ce procédé très tentant, puisqu'il permet de récupérer le chlore perdu dans la fabrication du chlorate, a suscité un grand nombre de recherches.

Toutefois, l'emploi de la magnésie caustique, provenant de la calcination de la magnésite telle qu'on l'exploite dans l'île d'Eubée paraît peu recommandable, car ce corps, à moins d'être calciné juste à point, fournit un oxyde anhydre grenu et difficilement attaquable. Weldon avait reconnu cette difficulté et proposait l'emploi de l'hydroxyde de magnésium qu'il se proposait d'obtenir par l'action du chlorure de magnésium sur le sulfhydrate de sulfure de calcium, provenant des résidus de la méthode Leblanc.

Il est clair que l'on peut aussi bien obtenir cet hydrate en traitant par un lait de chaux un léger excès de chlorure de magnésium en dissolution provenant soit des dernières eaux-mères des marais-salants, soit des résidus de Stassfürt.

Ce dernier procédé présente d'assez grandes difficultés pratiques, quand on opère à froid, à cause de l'état géla-

vis-à-vis du chlore produit, ainsi que le montre la formule suivante :

$$Mn(O)^{1+n} + 2(1+n)HCl = MnCl^2 + (n+1)H^2O + 2nCl.$$

L'utilisation pratique de l'acide chlorhydrique, pour un atome de manganèse mis en œuvre, est donc d'autant moins économique que l'on opère avec un oxyde de manganèse plus voisin du protoxyde.

On a donc dû, au début des recherches, se proposer d'appliquer le manganèse récupéré à d'autres industries, et le seul but était de retirer des résidus de la fabrication ce minéral, relativement coûteux, sous une forme utilisable.

On a cherché les applications du manganèse régénéré dans la métallurgie qui présentait bientôt un débouché presque illimité et aussi dans l'industrie de la soude où il se prête à l'oxydation des composés sulfurés, comme véhicule d'oxygène.

Un des premiers brevets est celui de Laming qui se proposa de précipiter le chlorure de manganèse par la craie (!) (probablement la chaux) ou les eaux ammoniacales du gaz, et d'utiliser le produit obtenu à l'épuration du gaz de houille, sans ou avec oxydation à l'air. Ce procédé présente peu d'intérêt, car l'oxyde de fer hydraté, naturel ou artificiel, remplit, ainsi que nous l'avons vu, le même rôle et est d'un emploi beaucoup plus économique.

Gossage a indiqué l'utilisation du sulfure de manganèse hydraté pour l'épuration de la soude.

Kuhlman a proposé d'employer le chlorure de manganèse à la production du chlorure de baryum. On sature l'acide libre des liquides résiduaires avec de la witherite ($BaCO^3$) ou avec du calcaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique et précipiter le sesquioxyde de fer, puis on calcine les liqueurs dans un four chargé de sulfate de baryum et de charbon, et enfin on chauffe le mélange au

rouge dans un four à réverbère ; la réaction suivante se produit :

$$BaSO^4 + MnCl^2 + 4C = BaCl^2 + MnS + 4CO.$$

Les deux premiers corps, constituant le résidu, sont séparés par lessivage. Le procédé a, du reste, été abandonné, car le chlorure de manganèse peut être remplacé par celui de calcium.

A côté de ces applications à l'industrie chimique, nombre d'inventeurs ont essayé d'utiliser les résidus de fabrication dans la métallurgie. Il est clair que le traitement des liqueurs résiduaires par du calcaire à peu près pur, qui sature l'acidité libre, n'a pour but que de neutraliser la liqueur et d'éliminer le sesquioxyde de fer, comme on le fait dans quelques séparations analytiques ; l'emploi d'un alcali, et pratiquement cet alcali est la chaux, permet de précipiter les protoxydes et en particulier le manganèse. Frémy a proposé de sécher l'oxyde ainsi précipité et de l'abandonner à l'air pour qu'il se transforme en sesquioxyde vendable pour la métallurgie.

Muspratt et Gerland ont proposé un procédé un peu plus complet : emploi du calcaire pour neutraliser l'acide libre et précipiter le sesquioxyde de fer, puis de l'hydrogène sulfuré pour séparer le cuivre à l'état de sulfure, ensuite du sulfure de calcium (ou plutôt des marcs de soude) pour éliminer le nickel, le cobalt, et une petite partie du manganèse que l'on peut, du reste, récupérer par l'addition d'une trace d'acide. Les dernières eaux-mères, contenant presque tout le manganèse, sont traitées pour récupérer ce dernier corps.

On a également employé les liqueurs résiduaires dans la teinture pour produire le « bistre ». Dans ce cas, il est bon d'éliminer d'abord, comme il est dit ci-dessus, les principales impuretés, puis de traiter le chlorure de manganèse presque pur par un alcali.

Régénération du bioxyde de manganèse. — Des nombreuses méthodes proposées pour régénérer le bioxyde de manganèse, deux seulement ont donné des résultats pratiques, celle de Dunlop et surtout celle de Weldon.

Procédé Dunlop. — On commence par neutraliser les solutions acides de chlorure de manganèse en les traitant par de la craie dans une cuve munie d'un agitateur; dans cette opération, on élimine en même temps le fer qui se précipite sous forme de sesquioxyde hydraté.

Les liqueurs neutres et clarifiées sont ensuite pompées dans de grandes chaudières cylindriques horizontales, construites en tôle de fer, qui ont jusqu'à 4 mètres de diamètre et 24 mètres de longueur, pourvues d'un agitateur à axe horizontal. On y ajoute la quantité de craie finement pulvérisée strictement équivalente au manganèse, on ferme hermétiquement la chaudière et l'on y injecte de la vapeur jusqu'à ce que la pression s'élève entre 2 et 2,5 atmosphères; on la maintient pendant 24 heures en agitant constamment. Au bout de ce temps, on extrait une solution de chlorure de calcium, tandis que le chlorure de manganèse est intégralement transformé en un précipité blanc de carbonate de manganèse. On laisse déposer ce précipité, on le lave soigneusement, on le presse et on le laisse se sécher partiellement sur des plaques de tôle; celles-ci sont ensuite chargées sur des wagonnets et introduites dans un four spécial, divisé par des voûtes en 4 compartiments superposés pouvant recevoir chacun douze wagonnets. Le four est chauffé extérieurement à la température de 315°. Il est traversé de bas en haut par un courant d'air. Les wagons chargés de matière fraîche pénètrent par une extrémité du compartiment supérieur où ils rencontrent de l'air très appauvri en oxygène, puis sont progressivement poussés vers l'autre extrémité, à mesure qu'un wagon en est

extrait : celui-ci pénètre dans le compartiment inférieur, où il trouve une température plus élevée et un air plus riche en oxygène, conditions qui favorisent la transformation du carbonate de manganèse en bioxyde. On favorise d'ailleurs la réaction par des arrosages fréquents.

Chaque wagonnet séjourne 48 heures dans le four ; à la sortie, la matière est transformée aux trois quarts en bioxyde. Le reste consiste en oxydes inférieurs avec un peu de carbonate de calcium.

La matière obtenue rentre dans la fabrication du chlore et est beaucoup plus facilement attaquable que le minerai primitif.

Cette méthode, en apparence simple, est très coûteuse : aussi a-t-elle été abandonnée dans les grandes fabriques ; il semble cependant qu'elle est encore employée à Saint-Rollox pour la production d'oxydes purs de manganèse destinés à des usages spéciaux.

Procédé Weldon. — De nombreuses tentatives avaient été faites pour oxyder par l'air le protoxyde de manganèse précipité par la chaux. C'est à un simple journaliste, Walter Weldon, que revient l'honneur d'avoir résolu les difficultés que comporte ce procédé de régénération. Quand il commença à aborder cette étude, il n'avait jamais mis le pied dans une fabrique de produits chimiques. Ses premiers essais furent malheureux, mais il arriva à trouver la bonne voie en étudiant son procédé à l'usine de Saint-Helens, chez Gamble, avec l'assistance du directeur, Bramwell.

Le procédé Weldon est basé sur ce que le protoxyde de manganèse hydraté, maintenu en suspension dans une solution de chlorure de calcium, contenant un excès de chaux éteinte, est rapidement transformé en bioxyde par un courant d'air. On savait depuis longtemps que ce protoxyde emprunte facilement de l'oxygène à l'air ; mais, en l'absence d'un excès de chaux, il ne s'oxyde que

jusqu'à l'état de sesquioxyde Mn^2O^3, que l'on peut écrire MnO,MnO^2, c'est-à-dire que, dans ces conditions, la moitié seulement du protoxyde passe à l'état de bioxyde, souvent même la réaction s'arrête à $Mn^3O^4 = 2MnO,MnO^2$, un tiers du bioxyde seulement est régénéré. Weldon a montré que, grâce à une addition convenable de chaux hydratée, on peut, dans des conditions convenables, transformer intégralement le protoxyde en bioxyde et cela dans un temps vingt fois moins long que ce qu'eût demandé la production du sesquioxyde en l'absence de la chaux.

L'addition d'un excès de chaux détermine la production d'un *manganite*. Dans les essais de laboratoire, on n'obtient généralement qu'un seul manganite qui a pour formule $CaO,MnO^2 = CaMnO^3$ correspondant à Mn^2O^3. S'il en était ainsi dans la pratique, l'attaque des boues Weldon par l'acide chlorhydrique se traduirait par l'équation suivante :

$$CaO,MnO^2 + 6HCl = CaCl^2 + MnCl^2 + 3H^2O + 2Cl ;$$

on serait donc amené à faire une énorme consommation d'acide, et le procédé, dans les conditions industrielles actuelles, ne serait pas économique.

Fort heureusement, dans des conditions convenables, on peut à côté du manganite neutre obtenir un *bimanganite* : $CaO,2MnO^2 = CaMn^2O^5$. L'attaque de celui-ci par l'acide chlorhydrique se traduit par l'équation suivante :

$$CaO,2MnO^2 + 10HCl = CaCl^2 + 2MnCl^2 + 5H^2O + 4Cl ;$$

dans le second cas, pour une molécule de chlore Cl^2 nous ne dépensons plus que 5 molécules d'acide chlorhydrique, au lieu de 6.

Or, pour passer du manganite neutre au bimanganite, la pratique montre qu'il suffit d'ajouter, en fin d'opéra-

tion, au manganite neutre du chlorure neutre de manganèse :

$$2(CaO,MnO^2) + MnCl^2 = CaCl^2 + MnO + CaO,2MnO^2.$$

Le protoxyde de manganèse ainsi éliminé s'oxyde à son tour et donne Mn^2O^3.

Nous pouvons donc prévoir les phases suivantes dans l'application du procédé Weldon :

1° Précipitation du protoxyde de manganèse par un excès de chaux convenable pour les opérations ultérieures (1) :

$$100MnCl^2 + 160Ca(OH)^2 = 100Mn(OH)^2 + 60Ca(OH)^2 + 100CaCl^2;$$

2° Injection d'air :

$$100Mn(OH)^2 + 60Ca(OH)^2 + 100O = 20CaO,MnO^2 + 40CaO,2MnO^2 + 160H^2O;$$

3° Addition de chlorure de manganèse pendant le soufflage :

$$10O + 10H^2O + 20CaO,MnO^2 + 10MnCl^2 = 10CaO,2MnO^2 + 10Mn(OH)^2 + 10CaCl^2;$$

4° Injection finale d'air :

$$10Mn(OH)^2 + 5O = 5MnO,MnO^2 + 10H^2O.$$

Si nous appelons *bases*, suivant le terme technique, les protoxydes qui consomment inutilement de l'acide chlorhydrique, nous voyons qu'après la troisième phase de l'opération, nous avons :

$$50CaO,2MnO^2 + 10Mn(OH)^2$$

---

(1) Nous verrons qu'il est difficile de régler exactement cette dose : nous supposons donc qu'il y a un excès de chaux.

60 de bases, contre 100 de bioxyde ; après la quatrième phase, nous avons :

$$50CaO,2MnO^2 + 5MnO,MnO^2,$$

soit 55 de bases, contre 105 de bioxyde, soit 52,38 de bases, contre 100 de bioxyde. Il y a donc intérêt à employer la correction finale pour éviter une dépense inutile d'acide chlorhydrique. Au point de vue de l'utilisation de ce dernier corps, la réaction de l'acide chlorhydrique sur la boue finale de Weldon sera :

$$50CaO,2MnO^2 + 5MnO,MnO^2 + 530HCl$$
$$= 50CaCl^2 + 110MnCl^2 + 265H^2O + 105Cl.$$

Si donc sur 110 molécules de $MnCl^2$ nous avons récupéré 105 atomes de Mn sous forme utilisable, au lieu de dépenser 440 molécules d'HCl pour 110 atomes de Mn (si celui-ci provenait de bioxyde naturel pur) nous en avons dépensé 530. Il y a donc une majoration de dépense d'acide de $\frac{530 - 440}{440} = 20,45$ pour 100.

En réalité, la majoration est pratiquement plus grande, car dans la seconde phase de l'opération, il se produit toujours à côté des manganites de calcium, du sesquioxyde de manganèse, qui échappe dès lors à la réaction Weldon, et, par suite, la somme des bases est notablement accrue vis-à-vis du manganèse actif.

Pratique du procédé Weldon. — Le traitement des *boues Weldon* se fait sensiblement comme celui du manganèse en roche. Nous donnons ci-dessous la description d'un atelier Weldon, capable de fournir par 24 heures de 10 000 à 12 000 kilogrammes de *chlorure de chaux* riche.

Les figures 109 à 111 donnent la vue et le plan de l'atelier de cette puissance. Les appareils producteurs de chlore, au nombre de trois, sont soit quadrangulaires,

soit octogonaux : on leur donne une section de 4,5 mètres carrés et une hauteur de 3 mètres : ils sont construits comme il a été indiqué ci-dessus, mais ils n'ont pas de grille, étant destinés à ne recevoir qu'un dépôt boueux. Un quatrième appareil, notablement plus petit, sert au traitement du manganèse naturel nécessaire pour compenser les pertes. On le place souvent assez haut pour qu'il puisse se vider dans un des précédents, de façon à économiser l'acide qui reste libre en fin d'opération.

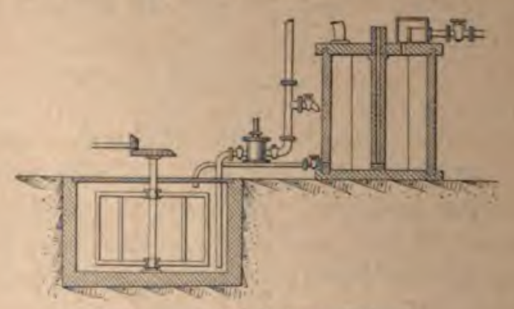


Fig. 109. — Still Weldon et citerne.

Les chlorures de manganèse s'écoulent dans une citerne de saturation, munie d'un agitateur mécanique, d'où ils sont repris par une pompe à garniture de bronze et refoulés dans les bassins de clarification en tôle, où les solutions neutres de chlorure de manganèse et débarrassées de fer laissent déposer peu à peu les matières insolubles en suspension. On protège souvent le tuyau d'aspiration de ces pompes contre l'action corrosive de l'acide en le montant à joint tournant, de façon qu'il ne soit plongé dans le liquide que quand celui-ci est neutralisé. De même, le tuyau de refoulement est muni d'un robinet de décharge qui vide son contenu dans la cuve de saturation.

Les cuves de décantation, au nombre de 4, sont établies à une hauteur telle qu'elles puissent se déchar-

ger directement dans les cylindres où se passe la réaction Weldon. Ce sont de grands bacs, généralement rectangulaires en tôle de 8 à 10 millimètres, en tôle rivée ou formés de plaques de fonte assemblées par boulons et renforcés par des tirants. Si la neutralisation a été faite avec soin, le fer de ces cuves résiste bien, et c'est encore le type de réservoirs le plus économique, le plus durable et le plus étanche. Chacun des réservoirs est muni d'un tuyau de sortie placé à une petite distance du fond et relié par un tube de caoutchouc ou un joint mobile à un tuyau en fer, de façon que l'on puise toujours les liquides au voisinage de la surface, où ils sont le plus clairs. Les liquides décantés arrivent dans un tuyau collecteur en fonte de 100 millimètres de diamètre qui se bifurque pour alimenter, à volonté, les deux *oxydeurs* où les réac-

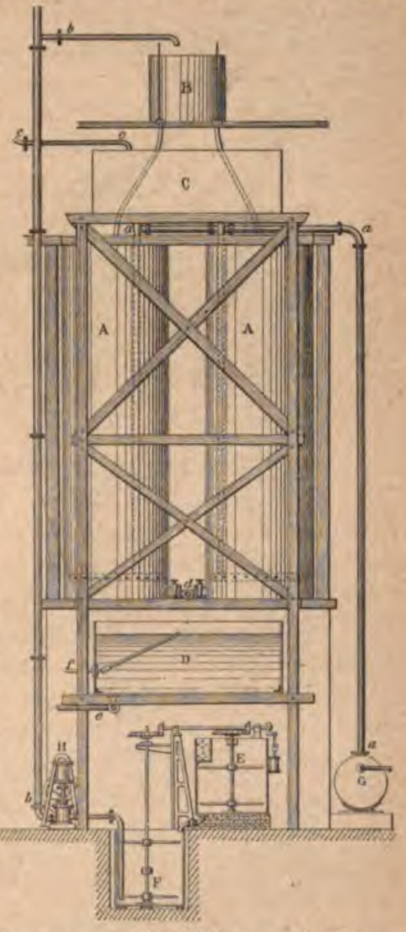


FIG. 110. — Atelier Weldon, vue de côté. — A, oxydeurs; B, réservoir de chlorure; C, cuves à chaux; D, cuves de décantation des boues oxydées; E, cuve de saturation de l'acide; F, citerne des eaux-mères saturées; G, machine soufflante; *a a*, conduite d'air comprimé; *b b*, refoulement de chlorure neutralisé; *c c*, arrivée de la chaux; *d d*, sortie des oxydeurs; *f f*, tuyaux de décantation.

tions Weldon se passeront entièrement. Chacun des deux coudes est muni d'une vanne d'arrêt et débouche aux deux tiers de la hauteur de l'oxydeur correspondant.

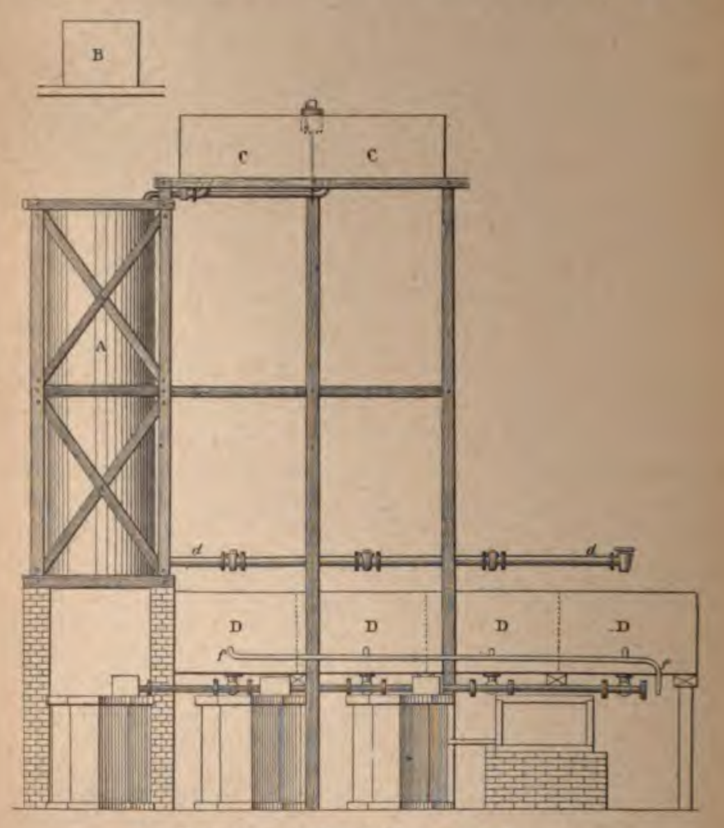


Fig. 111. — Atelier Weldon, vue de face.

Enfin le fond de chaque bac de clarification porte une large tubulure de vidange, fermée normalement par un clapet commandé du haut pour la vidange des dépôts quand une quantité suffisante s'en est accumulée. Ces dépôts sont conduits plus loin pour être filtrés, pressés

et lavés : on récupère ainsi le chlorure de manganèse qu'ils contiennent.

Les bassins de décantation d'un élément Weldon de la puissance admise ici ont, d'habitude, 15 mètres carrés de surface, sur une hauteur de 2 mètres à $2^m,25$.

Dans un certain nombre d'usines françaises, on les a placés au-dessus des oxydeurs, ou bien on a établi à cette hauteur un bac destiné à contenir au moins la charge correspondant à la troisième phase de la régénération. Cette disposition est très judicieuse et permet de parer facilement aux prises en masse.

Les oxydeurs, qui constituent l'organe essentiel de l'atelier Weldon, sont des cylindres verticaux en tôle de 10 millimètres d'épaisseur, ouverts à la partie supérieure et établis sur un massif solide, sur lequel repose une charpente qui contribue à empêcher leurs déplacements latéraux. On y fait arriver les liqueurs de manganèse décantées et le lait de chaux qui, généralement, a été élevé dans un bac en tôle situé au-dessus : le lait de chaux est généralement maintenu en suspension dans ce bac par un injecteur Kœrting, ou par un jet d'air provenant de la machine soufflante. Ce bac à chaux et le bac à chlorure de manganèse sont généralement abrités dans une charpente en bois où est ménagée également une petite pièce servant de laboratoire à l'employé chargé de la conduite des opérations.

L'air arrive par une grosse conduite de 150 à 175 millimètres de diamètre qui se bifurque de façon à alimenter alternativement les deux oxydeurs ; des vannes ouvrent ou ferment une des bifurcations. La conduite d'air redescend ensuite jusqu'au fond et s'y divise en forme de croix de façon à répartir l'air en nombreux filets. Les autres conduites sont de même indépendantes des parois, sans cela les joints seraient vite brisés par suite des mouvements brusques et violents de l'oxydeur. Les

branches de la conduite d'air sont fermées à l'extrémité et perforées de trous de 25 millimètres à la moitié du diamètre inférieur.

Un tuyau de vapeur descend de même au fond des oxydeurs et s'y bifurque.

Enfin, un tuyau de vidange de 150 millimètres de diamètre permet de conduire la boue Weldon aux bacs de décantation qui ont la même disposition et les mêmes dimensions que les bacs de clarification précédemment décrits : ces bacs sont situés à une hauteur suffisante pour pouvoir alimenter directement les vases à chlore.

Ainsi que nous l'avons vu, à propos de la condensation des gaz, le barbottage de l'air dans le contenu des oxydeurs consomme une force mécanique considérable. Pour un atelier de l'importance indiquée, on estime qu'il faut deux générateurs de 2 mètres de diamètre et de 9 mètres de longueur. Les deux compresseurs ont $0^m,60$ de course, le cylindre à vapeur a 45 centimètres de diamètre, le cylindre à air 65 centimètres.

L'air fourni par les compresseurs passe d'abord dans un réservoir muni d'un manomètre.

On compte que, par tonne de chlorure de chaux à produire, il faut fournir de 8 000 à 9 000 mètres cubes d'air, et dépenser une force de 40 à 45 chevaux.

La chaux à employer pour la précipitation de l'oxyde de manganèse doit être très pure, parfaitement cuite, et surtout exempte de magnésie, car cet oxyde reste à l'état libre dans la *boue Weldon*, et, par suite, consomme inutilement de l'acide dans les vases à chlore. Le chlorure de magnésium ainsi formé régénère la magnésie dans les oxydeurs, de sorte que la proportion de cette base dans les boues va constamment en croissant, et que la consommation d'acide s'exagère. On considère comme inutilisables des chaux contenant plus de 1 pour 100 de magnésie.

On a reconnu que le meilleur moyen d'obtenir un bon lait de chaux consiste à éteindre directement la chaux vive dans de l'eau chaude. Cette opération se fait dans un grand cylindre vertical, pourvu d'un agitateur où la chaux est versée dans un panier circulaire en tôle perforée qui retient les graviers. Le lait de chaux passe ensuite dans un tamis tournant à mailles fines, légèrement incliné qui arrête et rejette à son extrémité les parties sableuses et ne laisse passer que le lait de chaux clair. On s'arrange pour que le lait de chaux soit très concentré. Il contient d'habitude de 320 à 350 grammes CaO par litre.

Travail dans les oxydeurs. — Les oxydeurs sont remplis à moitié avec la solution neutralisée et clarifiée de chlorure de manganèse, et, en même temps, on charge de la même solution le réservoir supérieur. En général cette liqueur contient, par litre, une quantité de manganèse équivalente à 50 grammes MnO^2. On y envoie de la vapeur d'eau de façon à porter la température à 55°, puis on commence à injecter doucement de l'air et à introduire du lait de chaux, puisé dans un réservoir gradué. Quand on juge avoir introduit à peu près la quantité de chaux nécessaire à la précipitation complète du manganèse, on prélève constamment des échantillons du mélange dont on vérifie la réaction sur le papier de tournesol, et l'on s'arrête dès que la liqueur devient neutre. On vérifie d'ailleurs qu'un peu de la matière donne, après filtration, un liquide ne brunissant pas par l'addition d'une solution concentrée de chlorure de chaux, ce qui démontre l'absence complète du manganèse dans la dissolution.

On lit alors sur la graduation du bac à chaux le volume employé, et on laisse couler dans l'oxydeur un quart ou un tiers de ce volume pour permettre la production des manganites de calcium : dans quelques fabriques on limite même l'addition complémentaire de chaux au cin-

quième de la quantité employée à la précipitation. On doit, du reste, se régler d'après la nature de la chaux, qui se dissout et réagit plus ou moins vite.

Dès que l'addition complémentaire de chaux est terminée, on met de suite les compresseurs en pleine marche et on les y maintient, sinon on est exposé à une *prise en masse*, de même qu'on produit une *charge rouge* si on donne trop d'air prématurément.

Dans la théorie de la régénération du bioxyde, nous avons supposé qu'on pouvait arriver à transformer en bioxyde tout le manganèse précipité, et ajouté que dans la pratique il n'en est pas ainsi, et l'on ne régénère environ que 75 pour 100, sinon on est exposé à des *prises en masse,* dues à un excès de chaux.

En réalité, on introduit dans l'oxydeur plus de chaux que ce qui correspond théoriquement à la précipitation du protoxyde de manganèse, avant que l'essai au chlorure de chaux cesse de donner une coloration brune. D'une part, bien que plus soluble dans une solution chaude de chlorure de calcium que dans l'eau, la chaux ne se dissout pas instantanément et la vitesse de dissolution varie notablement avec sa provenance; d'autre part, l'hydrate de protoxyde de manganèse récemment précipité est très sensiblement soluble dans une solution neutre de chlorure de calcium, et par suite est décelé par les réactifs du manganèse, en particulier par le chlorure de chaux : mais la réaction de ce dernier corps cesse quand il y a un léger excès de chaux, quoiqu'il y ait encore du manganèse dissous. On est donc amené, dans la pratique, à introduire trop de chaux, et à former du manganite neutre en place de bimanganite. Il y a donc formation d'un excès de *base,* variable avec la nature de la chaux et sa finesse. On compense cette erreur forcée en diminuant l'addition finale de chaux et la réduisant au tiers et même au cinquième de la quantité ajoutée primitivement, tandis que

la théorie indique la moitié. Une autre cause oblige à employer un peu plus de chaux que la quantité théorique, soit 1,6 équivalent au lieu de 1,5 ; c'est qu'on obtient ainsi un précipité plus lourd, se décantant plus facilement.

Très souvent on introduit au début plus de chaux qu'il n'est nécessaire pour faire la précipitation et suffire à la production du bimanganite, et l'on corrige l'introduction de cet excès par une addition plus grande de chlorure de manganèse *(liqueur finale)*. On a pour but de s'opposer, pendant les débuts de la précipitation, à la production de manganite de manganèse sous l'action de l'air injecté. On obtient ainsi un manganite neutre de chaux, mais la moitié de la chaux est faiblement combinée, si bien que l'addition de liqueur finale donne lieu à une production de bimanganite de chaux et à une précipitation d'oxyde de manganèse qui pourra plus tard se peroxyder.

Ce procédé permet d'éviter la production des *charges rouges* auxquelles on est exposé quand on cherche à économiser la chaux au début.

Influence du chlorure de calcium. — Weldon a attiré l'attention sur le rôle considérable joué par le chlorure de calcium, rôle si important que, dans les bonnes fabriques on en fait le dosage et qu'au besoin on en ajoute, surtout pour la première mise en route, afin d'éviter les *prises en masse*. D'après Lunge, il est de règle à Aussig d'avoir au moins 2 et même 2,5 molécules de chlorure de calcium pour une molécule de chlorure de manganèse.

Le tableau suivant, dû à Lunge et Zahorski, montre l'influence du chlorure de calcium sur la solubilité de la chaux à différentes températures : il indique le nombre de grammes CaO dissous dans 100 centimètres cubes de chlorure de calcium dissous : là où sont des astériques il y a eu précipitation d'oxychlorure de calcium.

SOLUBILITÉ DE LA CHAUX (CaO) DANS	TEMPÉRATURES				
	20°	40°	60°	80°	100°
Eau.	0,1374	0,1662	0,1026	0,0845	0,0664
Solution à 5 o/o $CaCl^2$.	0,1370	0,1160	0,1020	0,0936	0,0906
— 10 —	0,1661	0,1419	0,1313	0,1328	0,1389
— 15 —	0,1993	0,1781	0,1706	0,1736	0,1842
— 20 —	0,1857*	0,2249	0,2204	0,2295	0,2325
— 25 —	0,1661*	0,3020*	0,2989	0,3261	0,3714
— 30 —	0,1630* (1)	0,3684*	0,3664	0,4112	0,4922

On voit que jusqu'à la teneur de 5 pour 100 $CaCl^2$, à la température ordinaire, la solubilité de la chaux est moindre que dans l'eau pure, parce qu'il ne se forme pas d'oxychlorure, mais qu'aux températures élevées elle commence à croître : la solubilité augmente avec la quantité de chlorure de calcium, jusqu'à ce qu'il se produise un précipité d'oxychlorure.

D'autre part, comme il a été dit plus haut, le chlorure de calcium influe sur la solubilité du protoxyde de manganèse hydraté.

On a trouvé au laboratoire de Lunge, d'accord avec la pratique, qu'au début de l'insufflation, l'oxydation est d'autant plus lente que le taux de chlorure de calcium est plus grand; par exemple, elle va deux fois plus vite en présence d'une molécule de chlorure de calcium qu'en présence de 6, mais que, passé un certain temps, l'équilibre est rétabli et qu'ensuite le degré d'oxydation du manganèse croît régulièrement avec la quantité de chlorure de calcium existant dans la liqueur. Ainsi, dans les essais, on trouvait qu'avec 1 molécule de chlorure

(1) Les astérisques indiquent la formation d'oxychlorure de calcium précipité.

de calcium, on n'obtenait que 77,25 pour 100 MnO^2; avec 3 molécules, le degré d'oxydation s'élevait à 83,3 pour 100 pour monter ensuite lentement à 85,5 pour 100. En présence de 6 molécules $CaCl^2$, après un soufflage de 12 heures, Lunge a trouvé un degré d'oxydation de 89,13 pour 100 MnO^2.

En pratique, il semble qu'on doit s'arrêter à la dose de 3 $CaCl^2$ pour 1 MnO^2.

D'après les expériences plus récentes de Wiernik faites industriellement, la concentration du chlorure de manganèse, celle de la chaux, la vitesse d'introduction de ce réactif n'ont pas d'influence sur la marche de l'opération ; de même le degré d'oxydation ne dépend pas directement de la teneur en chlorure de calcium des liqueurs, mais de la quantité de chaux et, par suite, indirectement de la teneur en chlorure de calcium, parce qu'on ne peut augmenter la quantité de chaux, sans s'exposer à des *prises en masses*, que si on augmente en même temps la quantité de chlorure de calcium. En résumé, une augmentation de teneur en chlorure de calcium est utile, parce qu'on peut employer plus de chaux et atteindre un degré d'oxydation supérieur, sans exagérer le soufflage, et en même temps obtenir un précipité plus dense.

Accidents possibles pendant l'oxydation. — On est exposé à deux accidents, pendant l'oxydation : la production de *charges rouges* et la *prise, en masse* (rothe Chargen ou foxy batches et steiffe Chargen ou thick batches).

On dit qu'une charge de l'oxydeur est rouge quand le précipité prend la teinte rouge brun au lieu de la teinte noire.

Si l'on analyse le résidu, on constate qu'il consiste principalement en Mn^3O^4 : cet accident se présente donc quand on injecte trop d'air avant d'avoir introduit dans le mélange une quantité suffisante de chaux pour donner

naissance au manganite neutre ou acide de calcium. Il convient donc, au début de l'opération, de n'employer l'air comprimé que comme moyen mécanique d'agitation, mais de ne pas forcer son débit. Si, une fois, la production d'oxyde rouge s'est produite, on ne connaît pas de moyen pour revenir en arrière : on a beau souffler et injecter de la chaux, la proportion de MnO^2 n'augmente plus. Par suite, on est obligé de dépenser une plus grande quantité d'acide chlorhydrique pour une quantité donnée de manganèse mise en œuvre. Mais on n'a pas, comme dans l'accident que nous allons étudier, à craindre une avarie pour l'appareil Weldon ou les machines soufflantes.

L'accident le plus grave est celui de la *prise en masse* (steiffe Chargen, thick ou stiff batches). Le plus souvent, il se produit quand l'injection devient trop faible ; maintes fois au début on ne pouvait l'expliquer. On constate la *prise en masse* parce que brusquement la machine soufflante ne peut plus travailler, la pression monte au manomètre et l'oxydeur éprouve des secousses inquiétantes.

Ce phénomène ne se présente généralement qu'au début de l'opération : il semble correspondre à l'existence d'un excès de chaux dans l'oxydeur. On constate alors la production de corps cristallins, qui déterminent un épaississement et, même parfois, une prise en masse du contenu de l'oxydeur. C'est principalement lors de la mise en route d'un appareil Weldon avec du manganèse naturel que cet accident se produit : il semble, d'après ce qui a été dit plus haut, que la présence de chlorure de calcium en excès s'oppose à cette prise en masse : il paraît aussi qu'une température trop basse favorise cet accident, et qu'on ne doit jamais laisser la température s'abaisser au-dessous de 55°, ce qui s'explique par la plus grande solubilité de la chaux dans le chlorure de calcium aux températures élevées.

La prise en masse dans un oxydeur rappelle l'état d'une bouillie de chaux grasse, et quelquefois elle en arrive au point que l'on doit arrêter la machine soufflante et vider, à la pelle, l'oxydeur et dissoudre avec un acide la masse qui a fait prise dans les tuyaux.

On peut heureusement arrêter, à temps utile, ce phénomène dangereux en forçant l'allure de la machine soufflante et faisant tomber, d'un seul coup, dans l'oxydeur, une quantité de chlorure de manganèse, capable d'absorber ou de neutraliser l'excès de chaux libre, jusqu'au moment où la machine soufflante reprend sa marche normale.

D'après les expériences de Wiernik il semble que la prise en masse se produit quand la température est trop élevée, ou bien quand il y a moins de 2,5 molécules de $CaCl^2$ pour 1 de Mn, et quand on a employé plus de 1,2 molécule de CaO pour précipiter 1 de manganèse. Le danger d'accident ne se présenterait qu'à certaines phases critiques : ce serait surtout quand le degré d'oxydation atteindrait 36 à 39 pour 100 MnO^2 et quand la teneur de manganèse calculée en MnO^2 ne dépasserait pas 17 à 19 grammes par litre. Dès que la teneur en MnO^2 par litre atteindrait 30 grammes, ce qui correspond à un degré d'oxydation de 55 à 65 pour 100, on ne serait plus exposé à la prise en masse. Une insufflation puissante s'oppose donc au phénomène de la *prise en masse*.

Emploi des boues Weldon dans les appareils à chlore. — La marche des appareils à chlore traitant les boues Weldon diffère de celle des appareils ordinaires. Généralement on commence par verser de l'acide chlorhydrique de façon que ce liquide y occupe une hauteur de 60 centimètres, et, pour économiser le chauffage, l'acide est introduit à la température qu'il possède à la sortie des tours de condensation, puis on fait arriver peu à peu la *boue Weldon* de façon que le dégagement de chlore ne

soit pas trop violent, et ne force pas les joints hydrauliques. On continue à introduire les *boues* jusqu'à ce qu'un échantillon présente une teinte brun foncé. Alors on injecte un peu de vapeur pour pousser jusqu'au bout la réaction. On s'arrête quand le liquide a une teinte de café clair : une teinte moins foncée indiquerait la présence d'un excès d'acide. Toutefois le mieux est de recourir à un essai analytique et de vérifier s'il y a un excès d'acide au moyen de soude titrée que l'on ajoute jusqu'à apparition d'un précipité permanent. Quand on travaille avec les *boues Weldon* on peut considérer 1/2 pour 100 d'acide comme normal : 1 pour 100 représente un excès inutile. Il ne convient pas d'aller trop loin en dessous de la limite indiquée, car on perdrait du biozyde de manganèse avec les oxydes de fer, à moins d'employer la masse à la désulfuration de la soude, comme il a été dit plus haut.

Il ne faut pas négliger que 1 pour 100 de HCl libre dans les solutions finales des *boues Weldon* représente beaucoup plus que la même quantité dans le traitement du bioxyde de manganèse naturel, car l'acide est fortement dilué par les eaux-mères qui accompagnent les boues. Il faut compter que, pour un volume d'acide introduit, il sort des décomposeurs Weldon, 3,5 volumes de liquides résiduels. Si donc il reste 1 pour 100 de HCl libre dans les liquides résiduels, il y a 3,5 pour 100 de l'acide introduit qui sont inutilisés. Sur le continent, où l'on emploie généralement de l'acide à 30 pour 100 HCl, on perdrait donc 12,7 pour 100. En Angleterre, où l'acide est souvent moins concentré, la perte varierait entre 1/6 et 1/5.

On a donc cherché à utiliser l'acidité libre à neutraliser les *bases* de la boue Weldon ; on obtenait ainsi un liquide trouble contenant en suspension du bioxyde de manganèse qu'on laissait déposer, et la consommation d'acide dans les appareils à chlore se trouvait diminuée.

Mais ce procédé très rationnel devient inapplicable si l'acide chlorhydrique contient de l'acide sulfurique en quantité notable, car il s'accumule du sulfate de calcium dans les boues : cette difficulté a fait renoncer à ce mode de travail.

Contrôle des opérations. — Nous avons vu qu'à l'atelier d'oxydation est attaché un petit laboratoire permettant de contrôler la marche de la régénération.

Pour déterminer la teneur en MnO^2, on prélève un volume connu de la boue rendue bien homogène par agitation, et on la verse dans un volume connu d'une solution de sulfate ferreux (100 grammes de sulfate de fer cristallisé et 100 grammes SO^4H^2 par litre) dont on a préalablement déterminé le pouvoir réducteur au moyen d'une solution titrée demi-normale de permanganate de potassium. La boue se dissout en quelques secondes, alors on étend d'eau, et l'on titre de nouveau le pouvoir réducteur avec la même solution titrée de permanganate. On détermine la perte de pouvoir réducteur. Chaque centimètre cube de permanganate correspond à 4 milligrammes d'oxygène et, par suite, à 21,75 milligrammes de MnO^2.

Pour déterminer la teneur en bases, c'est-à-dire la totalité des protoxydes qui saturent les acides en laissant comme résidu MnO^2, on étend 25 centimètres cubes ou plus d'acide oxalique normal dans 100 centimètres cubes et l'on chauffe de 60 à 80°, puis on y verse 10 centimètres cubes de boues et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que le précipité soit parfaitement blanc, ce qui se produit très rapidement. On étend alors à 202 centimètres cubes (2 centimètres cubes représentent sensiblement le volume du précipité), on filtre et l'on détermine l'acidité restante par une solution normale de soude en présence de tournesol sensible, ou de phtaléine de phénol (le méthylorange ne convient pas). L'acide oxalique a réduit le

bioxyde en MnO en dégageant CO^2, par suite, pour chaque centimètre cube de solution demi-normale de permanganate de potasse, on doit tenir compte de un demi centimètre cube d'acide oxalique normal pour la réduction et du même volume pour la précipitation de l'oxalate de manganèse résultant. On retranche donc du volume d'acide oxalique employé, la différence entre les deux volumes de permanganate lus avant et après addition de la boue au sulfate ferreux, et on a ainsi la quantité d'acide équivalente aux *bases*.

On ne détermine que de temps en temps la teneur totale en manganèse pour connaître les pertes. On fait ce dosage en faisant bouillir 10 centimètres cubes de boue avec un excès d'acide chlorhydrique jusqu'à dégagement complet du chlore, neutralisant l'acide libre exactement avec une solution de soude, puis ajoutant une solution filtrée de chlorure de chaux, jusqu'à apparition d'une coloration rose due à la formation d'une trace de permanganate de calcium que l'on détruit par l'addition de quelques gouttes d'alcool. Tout le manganèse est alors à l'état de bioxyde insoluble : ce précipité est recueilli sur un filtre et soigneusement lavé, puis dissous dans la solution de sulfate ferreux, et titré par le permanganate comme il a été dit plus haut.

Procédé Weldon au manganite de magnésium. — Weldon a étudié le procédé suivant pour répondre au reproche que l'on fait, à juste titre, a son procédé par la chaux de n'utiliser guère que le tiers de l'acide chlorhydrique mis en œuvre. Le nouveau procédé était plein de promesses, mais comme il n'a pu entrer dans la pratique, nous le décrirons fort succintement.

On sature les solutions acides de chlorure de manganèse par de la magnésite et on concentre la solution éclaircie jusqu'à ce qu'elle commence à dégager de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire jusque vers la température de

160°. Ensuite on la fait passer dans un four à réverbère où l'on amène la masse à sec. Il se dégage ainsi beaucoup d'acide chlorhydrique et un peu de chlore aux dépens du chlorure de magnésium : on condense cet acide dans de l'eau : il reste comme résidu du manganite de magnésium $MgMnO^3$, sous forme d'une poudre noire très dense, contenant un peu de *base*. Ce résidu est attaqué comme d'habitude par l'acide chlorhydrique et laisse, dans le liquide final, un mélange de chlorure de magnésium et de chlorure de manganèse, que l'on traite de nouveau par la magnésie pour recommencer le cercle des opérations.

Weldon abandonna ses recherches quand il fut reconnu que le manganèse est inutile et que l'on peut tirer directement le chlore du chlorure de magnésium, ainsi que nous le verrons au chapitre suivant.

Procédé de Schlœsing par les acides chlorhydrique et azotique et le bioxyde de manganèse. — La méthode de Weldon a, comme nous l'avons vu, le grave inconvénient de faire perdre sous forme de chlorure de calcium, presque inutilisable, au moins les deux tiers de l'acide chlorhydrique. Cet inconvénient est devenu de plus en plus sérieux, à mesure que le procédé de Leblanc, pour la fabrication de la soude a perdu du terrain.

Schlœsing, à la suite de ses premiers essais sur la fabrication de la soude à l'ammoniaque, a proposé une méthode permettant de convertir presque intégralement l'acide chlorhydrique en chlore.

En faisant réagir, sur du bioxyde de manganèse provenant de la calcination du nitrate de manganèse, un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, Schlœsing a reconnu (C. R., LV, 284) qu'au-dessus d'une certaine concentration, il se dégage, sous l'action de la chaleur, un mélange de chlore avec les produits rutilants que forme l'eau régale, mais qu'au-dessous de ce degré,

on peut chauffer jusqu'à l'ébullition, sans obtenir d'autre gaz que le chlore, l'acide nitrique se combinant au protoxyde de manganèse formé, tandis que l'acide chlorhydrique se change intégralement en chlore et en eau :

$$MnO^2 + 2AzO^3H + 2HCl = Mn(AzO^3)^2 + 2H^2O + 2Cl.$$

Une fois le chlore dégagé, le nitrate de manganèse, chauffé à une température convenable, régénère le bioxyde de manganèse et dégage des vapeurs rutilantes qui reproduisent l'acide nitrique au contact de l'eau et de l'air.

$$Mn(AzO^3)^2 = MnO^2 + 2AzO^2.$$

L'acide azotique, chargé de véhiculer l'oxygène nécessaire à la décomposition de l'acide chlorhydrique, joue donc le même rôle que dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Schlœsing a déduit de ces observations le procédé suivant, dont la pratique ne semble jamais s'être préoccupée.

On attaque du bioxyde de manganèse en excès (provenant de la calcination du nitrate) par un mélange convenable d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, on obtient ainsi du chlore qui se dégage et de l'azotate de manganèse. On concentre à sec la solution de nitrate et on décompose le résidu par la chaleur, pour régénérer à la fois le bioxyde de manganèse et l'acide nitrique qui, en théorie, pourraient servir indéfiniment.

En employant des acides nitrique et chlorhydrique contenant respectivement par litre 505 grammes Az^2O^5 et 397 grammes HCl, Schlœsing a reconnu, contrairement à ce qu'affirme Lunge, que le mélange formé de 4 molécules AzO^3H pour 3 HCl, additionné de 1/7 de son volume d'eau, réagissait sur le peroxyde de manganèse en excès, provenant de la calcination du nitrate, sans donner traces de vapeurs rutilantes, si la chaleur est modérée au début.

A la fin de l'expérience, la température était de 122°, les deux liquides bouillaient, et les vapeurs refroidies, dirigées dans une solution de potasse, s'y condensaient sans résidu gazeux appréciable.

Les quantités de chlore recueillies dans la potasse ont varié dans les diverses expériences de 90 à 96 pour 100 du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique mis en œuvre.

La dissolution d'azotate de manganèse, concentrée, puis exposée progressivement à l'action de la chaleur, ne donne des signes de décomposition que vers 150°; la vitesse de décomposition croît avec la température, qui se fixe finalement entre 175° et 180°; la décomposition est très régulière ; il ne se dégage ni azote, ni protoxyde d'azote : on peut donc récupérer assez facilement l'acide azotique, ou envoyer les vapeurs dans des chambres de plomb, ou dans un condenseur de Gay-Lussac. D'après Lunge, on ne récupérerait que 90 pour 100 de l'acide azotique.

Quant au manganèse, on le retrouve presque intégralement sous forme de bioxyde d'une grande pureté, mélangé d'un peu d'oxyde magnétique. Le rendement serait de 93 à 94 pour 100 de la quantité employée.

CHAPITRE XIX

FABRICATION DU CHLORE SANS BIOXYDE DE MANGANÈSE

Les procédés indiqués ci-dessus, sauf celui de Schlœsing, qui n'est pas entré dans la pratique industrielle, présentent le grave inconvénient de ne fournir au maximum que les 2/3 du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique et d'exiger l'emploi du bioxyde de manganèse, corps qui coûte de quatre à cinq fois plus que l'acide chlorhydrique.

On s'est donc préoccupé soit d'augmenter le rendement en chlore, soit de supprimer l'emploi du manganèse.

Procédé Dunlop. — Dunlop a introduit dans l'usine Tennant (1847) un procédé basé sur la réaction de l'acide azotique sur l'acide chlorhydrique :

$$3HCl + AzO^3H = 2H^2O + AzOCl + 2Cl.$$

On chauffe un mélange convenable de sel marin, de nitrate de soude et d'acide sulfurique dans des cylindres en fonte :

$$3NaCl + AzO^3Na + 4SO^4H^2 = AzOCl + 2Cl + 2H^2O + NaHSO^4,$$

la température s'élève jusqu'à 300°. Avec les proportions indiquées ci-dessus, d'après Lunge, la décomposition du chlorure de sodium est complète.

Les gaz sont dirigés d'abord à travers de l'acide sulfurique assez concentré qui détruit les constituants de l'eau régale en formant de l'acide chlorhydrique et du sulfate de nitrosyle,

$$AzOCl + SO^4H^2 = HCl + SO^2OHO.AzO.$$

L'acide chlorhydrique est ensuite retenu par de l'eau, et le gaz chlore est dirigé dans les chambres d'absorption.

Lunge a trouvé, dans des essais de contrôle de cette méthode, que l'on obtient 66 à 72 pour 100 du chlore à l'état libre, et 27,5 à 32,7 à l'état d'acide chlorhydrique, l'acide azotique était presque entièrement récupéré à l'état de sulfate de nitrosyle parfaitement employable pour l'alimentation des chambres de plomb, si la production du chlore n'est pas trop considérable.

Mais ce procédé présente le grand inconvénient de fournir beaucoup de bisulfate dont l'emploi est difficile.

Procédé Davis. — Dans le procédé Davis (1890), on opère directement sur les acides azotique et chlorydrique, l'acide azotique est régénéré et on a peu d'acide chlorhydrique à condenser.

On décompose le sel marin à part, par l'acide sulfurique, de préférence dans un four mécanique, où les gaz de la combustion ne se mélangent pas à l'acide chlorhydrique. A la suite de ce four, est une série de tours dont la garniture est arrosée d'acide azotique : vient ensuite un condenseur de Gay-Lussac, puis une tour de lavage arrosée d'eau et enfin un aspirateur qui détermine le mouvement des gaz dans tout l'appareil.

Dans la première tour, le gaz chlorhydrique, au contact de l'acide azotique, donne du chlore et du chlorure de nitrosyle qui est détruit par l'acide azotique dans les tours suivantes, tandis que les vapeurs rutilantes formées sont constamment ramenées par de l'air à l'état d'acide azotique, qui ne sert ainsi que de véhicule d'oxygène :

$$3HCl + AzO^3H = 2H^2O + AzOCl + Cl^2,$$
$$AzOCl + AzO^3H = 2AzO^2 + HCl,$$
$$2HCl + 2AzO^2 = H^2O + Az^2O^3 + Cl^2,$$
$$Az^2O^3 + 2O + H^2O = 2AzO^3H.$$

Enfin les gaz arrivent sur l'acide sulfurique qui fixe

les vapeurs nitreuses et décompose les traces de chlorure de nitrosyle qui auraient pu échapper à la réaction :

$$AzOCl + SO^4H^2 = HCl + SO^2.OH.OAzO.$$

Le chlore, qui se dégage, est débarrassé d'acide chlorhydrique dans la tour de lavage.

L'acide azotique ne doit pas avoir une densité supérieure à 1,4. Les tours à acide azotique doivent, d'après Lunge, être maintenues à une température de 80° à 95°. Les gaz chauds entraînent dans le laveur à acide sulfurique des vapeurs nitriques qui réagissent sur l'acide chlorhydrique provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de nitrosyle. On obtiendrait 82 pour 100 du chlore total à l'état libre.

Régénération de l'acide azotique. — Dans les procédés de ce genre, une grande partie de l'acide azotique se retrouve sous forme de sulfate de nitrosyle. Or, si la production du chlore est considérable, on arrive rapidement à former plus de ce sulfate qu'il n'est nécessaire pour compenser les pertes de produits nitreux dans les chambres de plomb.

Ce procédé de fabrication du chlore ne peut devenir industriel que si l'on peut dénitrer l'acide sulfurique sans perte sensible de produits nitreux et le concentrer économiquement.

Dans des expériences de laboratoire, destinées à contrôler cette régénération, Lunge et Pelet ont étudié l'action combinée de l'air et de l'eau ; ils placèrent, à la suite du ballon où se faisait la réaction, deux flacons vides plongés dans la glace, puis 6 laveurs à eau et deux contenant une solution de permanganate, enfin un tube de sûreté contenant des perles de verre mouillées de cette même solution. Ils obtinrent les résultats suivants :

	A		B		C	
	Az^2O^3	Az^2O^3H	Az^2O^3	AzO^3H	Az^2O^3	AzO^3H
Resté dans l'acide sulfurique. .	»	1,55	»	26,20	»	6,57
Dans les flacons vides. . . .	0,55	51,15	»	13,43	»	29,09
Dans le laveur 1.	2,77	30,38	0,02	43,91	0,69	46,96
— 2.	0,41	6,69	0,69	7,99	0,20	7,20
— 3.	0,41	1,44	0,28	0,67	»	2,55
— 4 à 6. . . .	»	0,69	»	0,63	»	1,16
Dans le permanganate. . . .	»	2,73	»	4,20	»	3,88
TOTAL GÉNÉRAL. . . .	»	98,15	»	98,29	»	98,30

La perte fut toujours inférieure à 2 pour 100 et est probablement imputable à des erreurs expérimentales et à ce que le bioxyde d'azote est mal retenu par le permanganate.

La plus grande partie des acides recueillis dans les laveurs consiste en acide azotique : on a obtenu dans ces expériences :

	SOUS FORME DE Az^2O^3	SOUS FORME DE AzO^3H	TOTAL
	pour 100	pour 100	pour 100
A.	4,20	91,77	95,97
B.	1,35	90,25	91,64
C.	0,95	93,15	94,10

On peut en conclure qu'avec une bonne installation industrielle, on obtiendrait au moins de 94 à 96 pour 100 de l'acide azotique mis en œuvre, dont 92 à 93 pour 100 sous forme d'acide azotique et le reste sous forme d'acide azoteux.

La perte est acceptable et ne condamne pas ce procédé de fabrication du chlore.

Emploi des sulfures métalliques. — Longmaid a proposé de produire le chlore en soumettant à l'action de la chaleur un mélange de pyrites et de chlorure de sodium disposés de façon à régulariser l'accès de l'air et l'élévation de température sur toute l'étendue de la sole. Le lecteur reconnaîtra dans ce procédé le grillage chlorurant dont il a été question t. I, à propos du traitement des résidus de pyrites cuivreuses. Dans la première période, on maintient la température assez basse, de façon que la pyrite passe à l'état de sulfate ferrique : à partir de ce moment on élève la température ; le sulfate ferrique formé dégage de l'acide sulfurique, anhydre ou concentré, qui décompose le chlorure de sodium en donnant un mélange d'acide chlorhydrique et de chlore. Cette méthode, connue en métallurgie sous le nom de *grillage chlorurant*, donne dans ce genre d'industrie des résultats très satisfaisants, et permet de traiter facilement les minerais de cuivre et d'argent, mais elle ne paraît pas propre à fournir économiquement un dégagement continu de chlore riche, tel que celui que réclame l'industrie chimique.

La même observation permet de citer simplement le procédé de Macfarlane consistant à calciner un mélange de sel marin et de sulfate ferreux.

Emploi des chromates. — Mac Dougal et Rawson ont proposé de calciner un chromate ou un bichromate, de préférence le chromate de calcium, en présence de l'acide chlorhydrique libre ou naissant. Le résidu de chlorure et d'oxyde de chrome est traité par l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique est chassé par distillation, et le chromate régénéré, tandis que l'acide nitrique ou plutôt des vapeurs nitreuses sont dégagées.

Péligot a proposé l'emploi du bichromate de chlorure de potassium ($2KCl.Cr^2O^6$) découvert par lui, qui dégage à 100° presque complètement son chlore.

Shanks a repris plus tard (1858) l'étude de l'emploi du

chromate de calcium et l'a rendu plus pratique en indiquant un moyen de régénération.

Le chromate de calcium est traité par l'acide chlorhydrique et donne lieu à la réaction suivante :

$$2CaCrO^4 + 16HCl = 2CaCl^2 + Cr^2Cl^6 + 8H^2O + 6Cl.$$

La moitié du chlore se dégage à froid, le restant ne s'obtient que sous l'action de la chaleur : l'opération se fait dans les appareils à chlore ordinaires.

On extrait du vase à chlore une liqueur vert-pré que l'on neutralise par la chaux, puis une nouvelle addition de chaux précipite, sous l'action de la chaleur, de l'oxyde de chrome hydraté :

$$Cr^2Cl^6 + 3Ca(OH)^2 = 3CaCl^2 + Cr^2(OH)^6.$$

On ajoute encore à ce précipité 2 molécules de chaux, et l'on filtre pour éliminer l'eau-mère de chlorure de calcium, puis le dépôt ressuyé est calciné dans un four à réverbère au rouge sombre dans une atmosphère oxydante, de façon à régénérer le chromate de calcium :

$$Cr^2O^3 + 2CaO + 3O = 2CaCrO^4.$$

Le sesquioxyde de chrome sert ainsi de véhicule d'oxygène, et son emploi est théoriquement indéfini. Mais cette méthode, acceptable à l'époque où elle a été proposée, ne présente plus d'intérêt aujourd'hui, où l'acide chlorhydrique a une valeur notable, car nous voyons que sur 16 molécules nous n'en utilisons que 6. D'ailleurs, il faut se demander si tous les frais nécessités par la régénération du chromate ne sont pas plus élevés que l'achat du manganèse neuf dans la méthode de Weldon.

Claus a proposé une autre méthode pour la régénération du chromate. La solution mixte de chlorure de calcium et de chrôme est évaporée à sec dans un four à flamme oxydante et chauffée à une température voisine de celle de fusion du chlorure de calcium. Dans ces con-

ditions il se dégage un mélange d'acide chlorhydrique et de chlore ; les deux gaz sont séparés par lavage dans une tour, comme nous l'avons déjà vu et le chlore très dilué par un excès d'air est absorbé par un lait de chaux ou de magnésie, de façon à former un hypochlorite.

Emploi du chlorure de cuivre

Dans tous les procédés précédents, nous avons vu employer un composé oxygéné pour fixer indirectement l'oxygène de l'air sur l'hydrogène de l'acide chlorhydrique.

En 1845, Oxland proposa de faire l'oxydation directe, en faisant passer un mélange d'air et de vapeurs chlorhydriques sur de la ponce chauffée au rouge, refroidissant les gaz et condensant dans de l'eau l'acide chlorhydrique non décomposé. Avec les notions sur la dissociation que nous possédons actuellement, on peut prévoir que ce procédé ne pouvait fournir que des quantités minimes de chlore et n'avait aucun intérêt pratique.

Mais la question fut reprise en faisant intervenir un composé intermédiaire, le chlorure cuivrique et, après de nombreux échecs, la méthode est arrivée à donner des résultats absolument satisfaisants. Il est donc intéressant de la suivre depuis ses débuts.

Vogel, dès 1855, montra qu'on peut obtenir du chlore en chauffant le chlorure cuivrique au rouge naissant :

$$2CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + 2Cl,$$

et que le chlorure cuivreux, mêlé avec de l'acide chlorhydrique se réoxyde à l'air pour fournir un oxychlorure cuivrique, $CuCl^2,3CuO,3H^2O$ qui, en présence d'acide chlorhydrique, revient à l'état de chlorure cuivrique, de sorte que la réaction finale peut se traduire par :

$$Cu^2Cl^2 + 2HCl + O = 2CuCl^2 + H^2O.$$

On peut donc, par cette série d'opérations, retirer de l'acide chlorhydrique, la totalité de son chlore, une fois la quantité nécessaire de chlorure cuivrique produite. Mais un inconvénient grave se produisait, c'est que les combinaisons chlorées du cuivre attaquaient rapidement les vases en terre réfractaire les plus résistants, si bien qu'on ne pouvait trouver le moyen de les évaporer et de les calciner : la manipulation était très malsaine, et, étant donné le prix du cuivre, une faible perte de sels cuivriques compensait largement les économies que promettait l'emploi de ce procédé.

Laurens, puis Tregomain brévetèrent un procédé analogue.

En 1866, Mallet proposa, de même, de transformer le chlorure cuivrique $CuCl^2$ en oxychlorure $CuCl^2,CuO,3H^2O$, par l'oxygène de l'air, et de chauffer ce composé au rouge sombre pour lui enlever son oxygène et former Cu^2Cl^2 que l'acide chlorhydrique transforme à nouveau en $CuCl^2$. Il employait des cornues cylindriques horizontales en fonte, protégées intérieurement par un vernis inattaquable, par exemple formé de borate, de silicate ou de phosphate de cuivre. Ces cornues reposaient dans le four sur des rouleaux permettant de leur communiquer un mouvement de rotation. Elles étaient munies d'un trou de déchargement et avaient suivant leur axe longitudinal un tuyau de dégagement. L'oxychlorure était mêlé avec 15 à 20 pour 100 de matières inertes.

Quand on voulait obtenir de l'oxygène, on ne chauffait qu'au rouge naissant : une fois le dégagement terminé, on laissait refroidir, puis on injectait un mélange d'air et de vapeur d'eau, et on faisait tourner le cylindre et, en 2 ou 3 heures, l'oxychlorure était régénéré.

Si, au contraire, on cherchait à produire du chlore, on faisait intervenir, non pas de l'air, mais de l'acide chlorhydrique gazeux et l'on régénérait ainsi le chlorure cui-

vrique, qui, chauffé dans un courant d'air, fournissait l'oxychlorure et dégageait la moitié de son chlore. Cent kilogrammes de chlorure cuivrique dégageaient de 6 à 7 mètres cubes de chlore, et, comme on pouvait faire de 4 à 5 opérations par 24 heures, la quantité de chlorure indiquée suffisait à la production de 200 à 300 kilogrammes de chlorure de chaux.

Ce procédé, excellent théoriquement, avait l'inconvénient d'être intermittent. Il est vrai qu'on pouvait pallier ce défaut par l'emploi d'une batterie de fours, méthodiquement maintenus à des phases différentes de dégagement ou de chloruration. Un défaut plus grave est que l'on subissait de grosses pertes de cuivre.

Procédé Deacon. — Après de nombreux essais, H. Deacon est arrivé à rendre le procédé continu, en faisant passer un mélange d'air et de gaz chlorhydrique sur des corps poreux imprégnés d'un sel de cuivre. Son premier brevet anglais date de 1868, mais il dut passer par de nombreux perfectionnements, car Deacon ne prit pas moins de 20 brevets jusqu'à sa mort arrivée en 1876. Il reconnaissait volontiers lui-même que son succès est en partie dû à la collaboration de F. Hurter et de Carey.

On emploie le plus souvent, et l'on employait exclusivement autrefois le sulfate de cuivre pour imbiber le corps absorbant.

Hensgen a reconnu que le sulfate de cuivre anhydre est décomposé par le gaz chlorhydrique,

$$CuSO^4 + 2HCl = CuCl^2 + SO^4H^2,$$

mais que, si l'on fait intervenir l'air vers 400°, l'acide sulfurique est de nouveau capable de décomposer le chlorure avec dégagement de chlore :

$$CuCl^2 + SO^4H^2 + O = CuSO^4 + H^2O + Cl^2;$$

la réaction est presque quantitative : elle n'a, en effet,

pas de limite, puisque les deux réactions inverses ne peuvent avoir lieu, l'acide chlorhydrique n'existant plus dans la seconde.

Mais s'il y a un excès d'acide sulfurique, le dégagement d'acide chlorhydrique est si rapide que son hydrogène ne peut être brûlé. On a donc sur chaque point, à partir d'une certaine distance, très faible d'ailleurs, de l'entrée, alternativement formation de chlorure cuivrique et de sulfate cuivrique avec formation de chlore.

Au reste, l'intervention d'acide sulfurique dont nous verrons plus loin le danger, peut être évitée si l'on emploie comme matière imprégnante le chlorure cuivrique ; alors les réactions successives sont :

$$2CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + Cl^2,$$
$$Cu^2Cl^2 + O = CuCl^2CuO,$$
$$CuCl^2, CuO + 2HCl = 2CuCl^2 + H^2O.$$

Par suite de l'existence de l'oxychlorure de cuivre, les trois réactions peuvent se succéder au même point, dans le même milieu et à la même température.

Toutefois, la première réaction étant une dissociation, ne peut se produire qu'autant que la tension du chlore dans l'atmosphère gazeuse n'atteint pas une limite maximum, croissant avec la température. En d'autres termes l'acide chlorhydrique ne peut jamais être totalement décomposé ; la fraction décomposée est d'autant plus grande que la température est plus élevée, jusqu'à une certaine limite critique.

Mais si on arrivait à la température où la dissociation du chlorure cuivrique est presque complète, il serait impossible même en présence d'acide chlorhydrique, de faire passer l'oxychlorure à l'état de chlorure cuivrique et la production de chlore s'arrêterait ; il est donc essentiel de maintenir dans l'appareil une température aussi constante que possible.

Il faut d'ailleurs, comme dans tous les cas d'équilibre entre masses gazeuses, assurer une uniformité aussi rigoureuse que possible du mélange mis en œuvre et s'arranger de façon à ne pas avoir un excès de gaz inertes ou d'un des gaz réagissants qui fonctionnerait comme gaz inerte. Il convient donc d'éviter une introduction inutile d'air.

Pratique du procédé Deacon. — Dans les premières applications du procédé Deacon, on croyait ne pouvoir employer que les gaz de la cuvette, tandis que ceux de la calcine étaient condensés à part. Il en résultait un grave inconvénient : d'une part, l'usine était surchargée d'acides assez faibles ; d'autre part, les gaz de la cuvette étant très riches au début de la charge, puis de plus en plus pauvres, il était extrêmement difficile de donner au mélange d'air et de ces gaz la régularité de composition dont nous venons de faire ressortir l'importance.

On pouvait, il est vrai, tourner la difficulté en accouplant sur un même appareil Deacon deux ou plusieurs fours à sulfate chargés à des heures différentes, et dirigeant dans une tour de condensation les derniers gaz provenant de chaque charge. Ce procédé semble n'avoir été employé nulle part ; on a cherché à tourner la difficulté en introduisant progressivement l'acide sulfurique dans la cuvette pour obtenir une plus grande régularité de marche.

Quant aux gaz de l'appareil Hargreaves, ils sont trop étendus d'azote pour se prêter au fonctionnement du procédé Deacon, malgré leur constance de composition.

Ainsi que nous venons de le voir, les gaz de la calcine, qu'elle fût à moufle ou à réverbère, ne paraissaient pas au début devoir être employables, d'une part à cause de leur pauvreté, d'autre part à cause de leur teneur en acide sulfurique anhydre ou hydraté. Nous avons vu, en effet, d'après les expériences de Hensgen, que la réac-

tion Deacon peut fort bien se produire quand il n'intervient qu'une molécule de SO^4H^2 pour une $CuCl^2$, mais qu'elle devient de plus en plus difficile et finit par être impraticable, si le taux d'acide sulfurique devient prépondérant dans l'ensemble du gaz et de la masse solide.

A la suite d'essais pratiques sur la marche d'un appareil Deacon, Hasenclever a vu l'appareil fonctionner régulièrement pendant les premiers jours de la mise en route, puis a constaté une diminution brusque et bientôt complète du rendement entre le 4ᵉ et le 7ᵉ jours, sans que rien eût été changé aux conditions générales du fonctionnement. L'examen de la masse cuivreuse montra qu'elle était complètement imbibée d'acide sulfurique qui, conformément aux expériences de Hensgen, s'opposait à la continuité des réactions oxydantes.

D'autre part, dans les expériences basées sur la dissociation, on ne peut jamais, même théoriquement, compter sur une réaction complète ; *a fortiori* ce résultat absolu est impossible dans la pratique industrielle. Il y a donc toujours un certain *quantum* d'acide chlorhydrique qui sort tel quel de l'appareil Deacon, et qu'on doit recueillir par absorption dans une tour arrosée d'eau ; car nous verrons que la présence d'acide chlorhydrique libre est incompatible avec la production du chlorure de chaux ou des hypochlorites.

Par suite, dans les premières installations du procédé Deacon, on se trouvait réduit à n'utiliser efficacement à la production des chlorures qu'une partie des gaz de la cuvette, et à condenser, sous forme d'acides faibles, impropres à ce travail, le restant de ces gaz non utilisés et la totalité de ceux de la calcine.

Autrement dit, le commerce n'acceptant pas la vente d'acide chlorhydrique faible et d'ailleurs chargé d'acide sulfurique, provenant des récupérations de l'acide non

utilisé, on était réduit à combiner l'action d'un appareil Deacon avec celle d'un Weldon ; le premier travaillant avec les gaz riches, le second avec les produits de la condensation des gaz pauvres et souillés d'acide sulfurique. On comprend donc avec quelle hésitation fut reçue, en général, l'invention de Deacon.

Mais plus tard, les procédés d'Hasenclever et de Péchiney, décrits en leur lieu à propos de l'extraction d'acide chlorhydrique pur aux dépens de solutions faibles et souillées d'acide sulfurique, dont il a été question plus haut, vinrent donner un regain d'intérêt à cette remarquable méthode et lui permirent de devenir éminemment pratique.

D'autres procédés ont d'ailleurs été proposés : à la suite de Schlœsing, qui avait en vue l'élimination des vapeurs d'anhydrique sulfurique dans les gaz de la calcine (1878), Kolb a breveté, en 1891, le passage des gaz à la température de 450°, dans des chambres remplies de sel marin aggloméré ; dans ces conditions, l'anhydride sulfurique et l'anhydride sulfureux sont fixés et remplacés dans le courant gazeux par un poids équivalent d'HCl. Il peut même, ainsi que nous l'avons vus à propos de l'appareil Hargreaves, en résulter la production d'un peu de chlore. Naturellement le sel marin doit être renouvelé de temps en temps, avant sa transformation complète en sulfate ; ce procédé ne peut donc être pratique que par un traitement méthodique. On peut d'ailleurs éliminer les dernières traces de SO^2 en faisant passer les gaz sur une masse poreuse imbibée de chlorure de magnésium et de cuivre.

Deacon a, de son côté, indiqué le procédé suivant : les gaz de la cuvette, mélangés de la quantité convenable d'air, sont d'abord refroidis et débarrassés de la majeure partie de la vapeur d'eau, ce qui ne comporte que la condensation d'une partie du gaz chlorhydrique qu'ils con-

tiennent, puis dirigés dans des cornues en fonte chauffées à 450°, contenant du chlorure cuivrique. Le mélange gazeux chargé de chlore, est lavé à l'eau pour éliminer l'acide chlorhydrique libre, puis séché sur l'acide sulfurique ; il est donc ramené à l'état d'un mélange de chlore, azote et oxygène qu'un aspirateur refoule dans les chambres à chlorure ou dans les appareils à chlorate.

Considérons donc un courant de gaz chlorhydrique débarrassé autant que possible de l'anhydride sulfurique qui l'accompagne, soit parce qu'il provient de la cuvette, soit que, par un des procédés précédents, on en ait éliminé la presque totalité des vapeurs sulfuriques.

Pour avoir un mélange convenable, nous combinerons l'action de deux fours chargés à des époques différentes.

A la sortie du four à sulfate, nous établirons une longue conduite de réfrigération, où l'air nécessaire sera injecté ; il en résultera une certaine condensation d'acide chlorhydrique plus ou moins étendu, que nous récupérerons ultérieurement par l'emploi d'acide sulfurique. Autrefois l'acide chlorhydrique ainsi récupéré ne titrait que 1,13 à 1,14 D (17 à 18° B) et devait repasser par un appareil Weldon.

Dans les anciens appareils Deacon, il fallait même sécher les gaz dans une tour arrosée à l'acide sulfurique. Il semble en effet que l'action du décomposeur Deacon est d'autant plus complète que les gaz sont plus secs. Avec les méthodes modernes employées pour la réutilisation des gaz chlorhydriques pauvres, on arrive à réaliser cette condition de siccité.

Les gaz arrivent ensuite au *surchauffeur*. Celui-ci consiste en une série de tuyaux disposés en arcade (fig. 112) de $0^m,30$ de diamètre et de $2^m,75$ de hauteur reliant un gros tuyau d'arrivée et un gros tuyau de départ. Ces tubes, au nombre de 12 par série, rangés parallèlement l'un à l'autre, et desservant généralement deux tubes

d'arrivée et deux tubes de départ, sont logés dans une chambre de chauffe unique qui a 4^{m},90 de côté et comprend 24 tubes de 0^{m},30 de diamètre, pour une production de 18 à 20 tonnes de chlorure de chaux par semaine. Les gaz chauds, fournis par un foyer spécial, s'élèvent au milieu du four, pour s'échapper aux deux extrémités par 4 tuyaux d'appel.

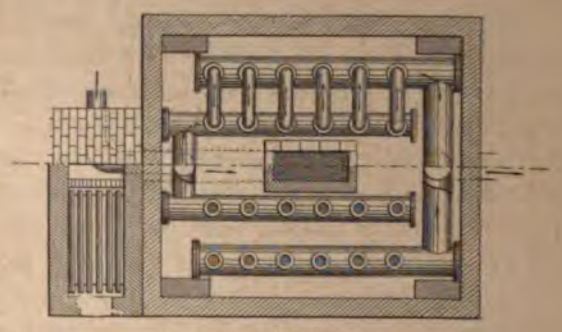


Fig. 112. — Surchauffeur.

Le *décomposeur* proprement dit doit se prêter, d'une part, à l'action aussi complète que possible des réactifs solides ou gazeux, d'autre part à un renouvellement facile de la masse active.

Chaque élément consiste (fig. 113-114) en un cylindre en fonte ayant 3^{m},50 à 4^{m},60 de hauteur et environ autant de diamètre, protégé contre le rayonnement par un entourage en briques : entre le cylindre métallique et son enveloppe de briques est ménagé un carneau cylindrique qui permet aux gaz provenant du surchauffeur précédent de circuler autour de chaque décomposeur et de le porter à la température voulue.

L'enveloppe cylindrique reçoit, à la partie supérieure, le mélange d'air et de gaz chlorhydrique, tandis que les produits de la décomposition s'échappent par un gros

tube central aboutissant en dessous d'une grille à la partie inférieure de ce cylindre.

A l'intérieur de l'enveloppe et autour du tuyau de sortie est ménagé un volume occupé par la masse active : cette masse est contenue dans les intervalles de deux surfaces prismatiques creuses à 8 ou 12 côtés, dont les surfaces extérieure et intérieure consistent en *jalousies*, laissant entre elles une épaisseur de $0^m,90$, et qui sont séparées suivant les rayons par des cloisons pleines.

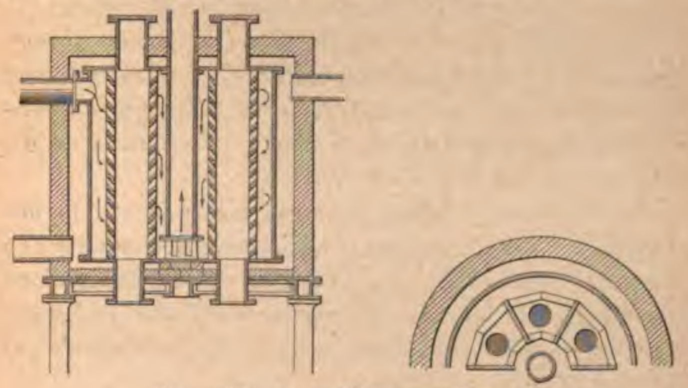


Fig. 113 et 114. — Décomposeur Deacon.

Chacun des compartiments, si la division est en 12 chambres, contient 3 tonnes de masse de contact, et l'on vide 2 compartiments opposés d'une façon méthodique tous les 14 jours, si bien que la masse totale est renouvellée toutes les 12 semaines. De larges tubulures sont aménagées en haut et en bas pour faciliter une vidange et un remplissage rapides de chaque compartiment.

On employait primitivement, comme masse de contact des sphères poreuses d'argile cuite : on en trouvait encore des échantillons à l'exposition allemande dans la classe des produits chimiques (1900). Deacon a breveté plus tard l'emploi de résidus de pyrite : on en est arrivé

à utiliser des fragments de briques imprégnés de sels de cuivre. Au début, ces débris étaient imprégnés de sulfate de cuivre. Nous avons vu que cette garniture était peu favorable à une marche continue. En réalité, on emploie maintenant, presque exclusivement, le chlorure cuivrique comme matière *catalytique*, et l'on obtient ce sel en dissolvant les cendres cuivriques, au contact de l'air, dans l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, on peut tenir les décomposeurs à une température de 80° plus basse que par l'emploi du sulfate de cuivre.

La quantité de cuivre fixée dans les blocs poreux représente de 0,7 à 1,2 pour 100 de cuivre métallique; le plus souvent ces blocs fraîchement chargés en contiennent 0,75 pour 100, et on n'en trouve plus que 0,2 à 0,3 pour 100 dans la masse épuisée.

Deacon avait proposé, pour raffraichir le cuivre des *masses de contact* épuisées, de laisser le décomposeur se refroidir jusqu'à 105° et d'y injecter de la vapeur d'eau qui eût dissous les sels cuivriques et les eût finalement répartis régulièrement dans la masse. Ce procédé n'a pas été adopté dans la pratique.

Blattner et Kestner ont trouvé qu'un mélange de 4 à 7 volumes d'air avec 1 d'HCl passant sur des résidus de grillage de pyrite cuivreuse (à 1 ou 2,5 pour 100 Cu) à la température de 520° à 530° transformait de 50 à 60 pour 100 de l'acide chlorhydrique en chlore. La masse retenait d'autre part une quantité de chlore correspondant au cuivre de façon à rendre celui-ci en très grande partie soluble. On devait donc ainsi combiner l'extraction du cuivre avec la fabrication du chlore.

Quelle que soit la composition de la *masse de contact*, celle-ci se *fatigue* au bout d'un temps plus ou moins long. Les mécomptes subis dans les débuts de l'application du procédé Deacon étaient dus, le plus souvent, à la méconnaissance de la nécessité de renouveller cette masse.

Lorsqu'on employait le sulfate de cuivre, la quantité d'acide chlorhydrique décomposée décroissait rapidement et régulièrement au bout d'un temps assez court, et s'annulait finalement : il suffisait parfois pour cela d'un temps très court, généralement de quatre mois, exceptionnellement de huit à neuf mois. On attribuait le fait d'une part à la volatilisation d'une partie du chlorure de cuivre, d'autre part à des engorgements de la masse poreuse par des poussières entraînées mécaniquement, et l'on n'avait pas d'autre remède que de renouveler complètement le contenu du décomposeur et d'imbiber la masse d'une nouvelle quantité de sulfate de cuivre ; l'opération prenait beaucoup de temps et chargeait d'au moins 25 francs le prix de revient de la tonne de chlorure de chaux. Pendant cette opération de renouvellement, qui durait au moins six semaines, il fallait, sous peine d'arrêter tous les ateliers, condenser l'acide chlorhydrique fourni par les fours à sulfate, et l'on avait l'ennui de constater que l'appareil, remis en route, ne fonctionnait jamais aussi bien qu'au début : parfois même ne fonctionnait plus du tout.

Hasenclaver, en suivant de près la marche d'un appareil Deacon établi dans son usine la Rhenania, avait reconnu que la décomposition se ralentissait sans que l'on pût apprécier une perte sensible de cuivre dans la *masse de contact*. Cependant le ralentissement pouvait être très rapide. Ainsi le taux pour 100 de décomposition de l'acide chlorhydrique qui était de 60 pour 100, chiffre satisfaisant, tomba, une fois, en trois jours à 2 pour 100. En analysant la masse devenue inerte, il trouva que, pour 1,2 pour 100 de Cu, elle contenait 8 pour 100 SO^3, tandis qu'il en eût suffi de 1,5 pour correspondre à la formule $CuSO^4$. Il fut amené ainsi à attribuer, comme Hensgen, l'insuccès à l'existence d'acide sulfurique dans les vapeurs chlorhydriques, soit que les blocs poreux fussent

protégés par une couche continue d'acide sulfurique liquide, soit que ce dernier corps se dissociât sous l'action de la chaleur en oxygène et anhydride sulfureux qui rencontrant du chlore et de la vapeur d'eau régénérait l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

En poursuivant son étude, Hasenclever trouva que la durée d'activité de la masse de contact, qui varie d'une usine à l'autre entre quinze jours et quatre mois, est en relation avec la teneur en acide sulfurique des vapeurs chlorhydriques. Une usine qui n'employait que les gaz de la cuvette débarrassés d'une grande partie de l'acide sulfurique par leur circulation dans une longue conduite en poterie pouvait travailler dix mois, une autre six mois, tandis qu'à la Rhénania, où l'on employait les gaz de la calcine, la masse était hors d'usage en six semaines au plus.

Deacon était arrivé à la même conclusion et brevetait quelques jours avant lui le lavage des gaz et leur condensation partielle pour éliminer l'acide sulfurique.

D'après Jurisch, il conviendrait d'éviter la présence de chlorure de fer, et de n'employer que les premiers gaz produits dans la cuvette, qui ne contiennent pour 100 grammes HCl que 0,250 à 1,080 SO^3, tandis que, quand la masse devient pâteuse, on peut trouver jusqu'à 8,712 SO^3. Il faudrait surtout rejeter l'emploi d'acide sulfurique arsénical.

Dans son rapport sur l'exposition universelle de 1889, Lequin dit que, depuis quelque temps, l'usine Deacon fait précéder le décomposeur d'un appareil de purification dans lequel les gaz sont obligés de traverser une couche horizontale de fragments de poteries imbibés de chlorure de cuivre, où ils abandonnent leur acide sulfurique : le contenu du décomposeur est ainsi protégé, si l'on change assez fréquemment la masse contenue dans le purificateur.

Kolb atteint le même résultat par l'emploi de blocs de sel marin, comme nous l'avons vu plus haut.

Quoiqu'il en soit, on ne peut s'opposer à l'usure de la

masse de contact par suite d'une volatilisation de chlorure de cuivre. Il faut donc se résigner à la renouveler à des intervalles convenables.

C'est à cela que se prête le mode de construction du décomposeur figuré plus haut, où l'espace polygonal occupé par la masse est divisé par 6 cloisons radiales en autant de compartiments égaux dont chacun est muni d'une tubulure de remplissage et d'une tubulure de vidange. On peut ainsi renouveler le contenu de chaque compartiment sans interrompre le travail : généralement, dans ces conditions, un compartiment est renouvelé toutes les douze semaines ; on en vide donc un tous les quinze jours.

Jusqu'ici on n'a pas réussi à réemployer les masses fatiguées ou à en retirer le cuivre.

Analyse des gaz. — A la sortie des décomposeurs, il est bon de connaître la teneur des gaz en acide chlorhydrique et en chlore. Pour cela, à la sortie même de l'appareil on aspire 5 litres de gaz et on les absorbe dans 250 centimètres cubes d'une solution étendue et froide de soude caustique contenue dans plusieurs flacons successifs. On s'arrange de façon à ce que les 5 litres soient aspirés pendant la durée d'une charge de la cuvette.

Les trois liquides sont réunis, les flacons lavés et on étend à 500 centimètres cubes la masse totale.

100 centimètres cubes sont versés dans 25 centimètres cubes d'une solution acide de sulfate ferreux titrée vis-à-vis de permanganate de potassium que l'on porte à l'ébullition. Après refroidissement, on étend à 200 centimètres cubes, l'on titre avec une solution demi-normale de permanganate. Soit a la quantité de permanganate correspondant au volume de sulfate ferreux employé, x le nombre de centimètres cubes de permanganate versé après réaction.

A 10 centimètres cubes de la liqueur alcaline on ajoute

un peu d'une solution d'acide sulfureux puis on acidifie avec de l'acide sulfurique étendu de façon que l'odeur d'acide sulfureux soit nettement perceptible : on chasse ce corps par l'ébullition, on neutralise exactement avec du carbonate de sodium pur, puis on titre le chlore total par une dissolution déci-normale de nitrate d'argent en présence du chromate de potassium : soit y le nombre de centimètres cubes de solution d'argent employée : le rapport $\frac{50a - x}{y}$ donne le taux de décomposition de l'acide chlorhydrique et :

$$\frac{42,5 + \frac{a - x}{8}}{y}$$ le volume d'air pour un volume HCl.

Quand on purifie d'acide sulfurique l'acide chlorhydrique par la méthode d'Hasenclever ou celle de Péchiney, on peut arriver, avec des masses fraîches, à décomposer 88 pour 100 de l'acide chlorhydrique : des masses fatiguées ne rendent guère plus que 30 pour 100. Si l'on fait le remplacement méthodique de la masse, on atteint, dans ces conditions une moyenne de 66 pour 100.

Kolb donne des résultats analogues (*Bull. Soc. Ch.*, 1892 [3] 7, 789) dans le cas de l'emploi du gaz des cuvettes. Ce gaz contient en moyenne 50 pour 100 HCl, 25 H^2O, 25 air en volumes.

Le refroidissement condense l'eau avec 10 pour 100 de l'acide chlorhydrique ; les 90 pour 100 restant sont étendus d'air, de façon à ce qu'il y ait à l'entrée dans le décomposeur 1 vol. HCl pour 3 d'air.

A la sortie du décomposeur, le gaz a la composition moyenne suivante :

Cl.	8	vol. pour 100.
HCl.	9	—
H^2O.	8	—
Air.	75	—

Comme 1 vol. Cl correspond à 2 vol. HCl, il en résulte que l'on a décomposé $\frac{16}{25}$ de l'acide chlorhydrique, soit très sensiblement les 2/3.

Dans la condensation ultérieure, on élimine l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau, il reste donc un mélange contenant $\frac{8}{83}$ de chlore, soit environ 10 pour 100. En réalité, les gaz sont sensiblement plus pauvres et ne contiennent guère plus de 7 pour 100 de chlore.

Ainsi, si nous prenons les chiffres de Kolb, sur 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique produits dans la cuvette, nous en retrouvons 64 pour 100 changés en chlore et 36 pour 100 tels quels : et comme, dans la cuvette, nous avons mis en liberté 70 pour 100 de l'acide chlorhydrique total, nous arrivons à la répartition suivante : 42,8 pour 100 de l'acide total sous forme de chlore, 25,2 pour 100 sous forme d'acide faible condensé et 32 pour 100 sous forme d'acide de la calcine.

Par l'emploi des gaz du four à moufle, le calcul se présente encore plus défavorable : on peut admettre, d'après Kolb, qu'ils contiennent 20 pour 100 HCl, 40 pour 100 H^2O et 40 pour 100 air. On condense, par refroidissement 40 pour 100 de l'acide chlorhydrique sous forme d'acide fort, contenant de 2 à 5 pour 100 SO^3. Le reste du gaz s'est donc fortement appauvri, et la réaction donne par suite un gaz très pauvre : 3 Cl, 3 HCl, 3 H^2O, 91 air. La condensation subséquente fournit un acide faible titrant de 15° à 18° B. En réalité, la présence de l'acide sulfurique rend la réaction encore moins complète, si on n'emploie pas la méthode de purification de Kolb par le chlorure de sodium.

L'impossibilité d'arriver pratiquement par la méthode Deacon à employer la totalité de l'acide chlorhydrique du premier jet a été longtemps une cause d'échec de

cette méthode qu'il semblait falloir associer avec la méthode Weldon ce qui faisait hésiter les industriels. Actuellement que les procédés de Havenclever et de Péchiney permettent de retirer des acides faibles ou impurs de l'acide chlorhydrique concentré et pur, le problème a changé de face et la méthode Deacon permettant d'utiliser finalement tout l'acide chlorhydrique à la production du chlorure de chaux ou des autres dérivés du chlore détrône les autres méthodes que nous avons étudiées jusqu'ici.

Élimination de l'acide chlorhydrique non décomposé. — Les gaz qui s'échappent du décomposeur contenant autant de molécules d'eau que de molécules d'acide chlorhydrique, on peut, par un simple refroidissement, condenser une grande partie de l'acide chlorhydrique. Toutefois, il reste encore une quantité notable de ce corps à l'état de tension, qu'il faut éliminer par dissolution dans l'eau avant d'envoyer les gaz dans les absorbeurs.

Il faut donc établir, à la suite des décomposeurs, un appareil complet de condensation, semblable à ceux qui ont été décrits à propos de la fabrication de l'acide chlorhydrique, en tenant compte que les gaz à refroidir sont très étendus, et suffisent pour qu'il n'y ait plus d'acide chlorhydrique dans les gaz.

Dans les premières installations comportant le procédé Deacon, on n'obtenait que des acides très étendus, surtout quand le décomposeur commençait à mal fonctionner. Maintenant on s'attache à développer convenablement les surfaces de condensation, et à bien régler l'allure de la tour finale (là une tour à plateaux semble tout indiquée) de façon à retenir la plus grande partie de HCl sous forme d'acide concentré.

Pour utiliser les acides faibles, Deacon et Hurter avaient proposé de faire circuler dans la dernière tour,

non de l'eau, mais des boues Weldon afin de neutraliser

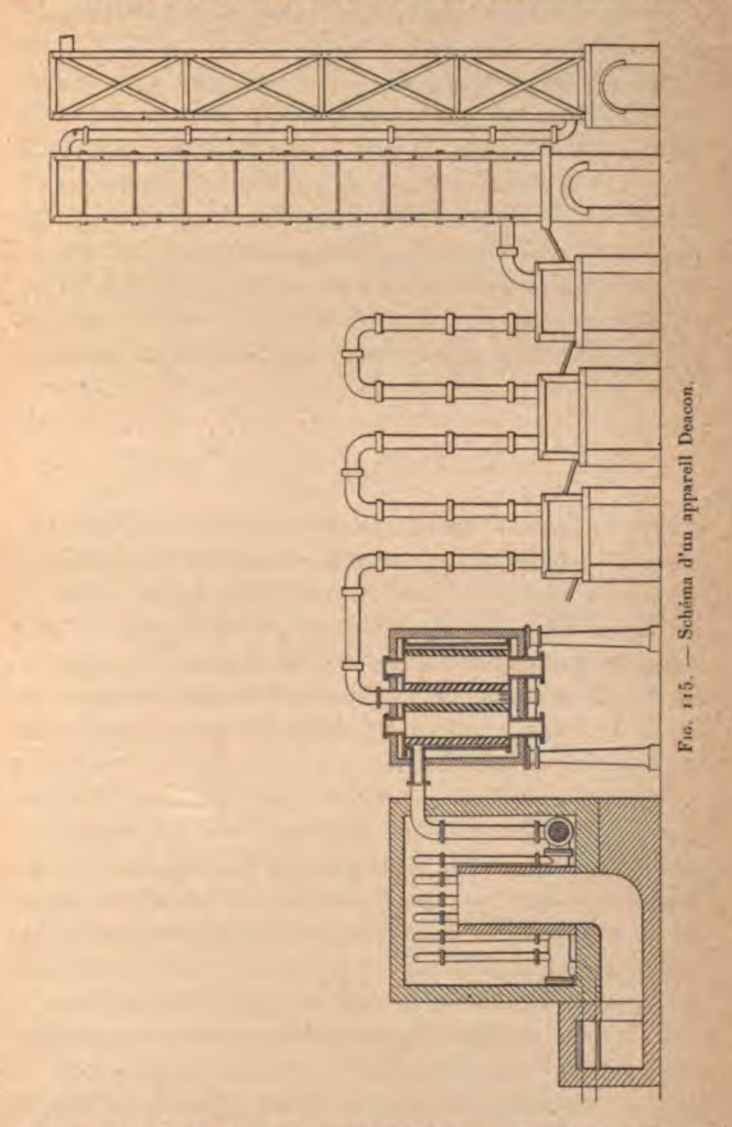


Fig. 115. — Schéma d'un appareil Deacon.

une partie de la *base*. Ce procédé eût présenté quelques

avantages dans les premières usines où l'on combinait le procédé Deacon et le procédé Weldon. Actuellement il ne présente plus d'intérêt.

Dessiccation des gaz. — A la sortie des appareils de condensation, les gaz doivent encore être séchés, s'ils sont destinés, comme le plus souvent, à la production de chlorure de chaux. Pour cela on leur fait traverser, de bas en haut, une tour en plomb dont la garniture intérieure est arrosée d'acide sulfurique concentré à 60-62° B. On peut donc employer dans ce but une partie de l'acide produit dans les tours de Glover.

La figure 117 représente l'ensemble d'un appareil Deacon.

Extraction directe du chlore des chlorures

Chlore extrait du sel marin. — Parmi les nombreux procédés proposés pour extraire le chlore du sel marin nous avons déjà cité celui de Longmaid reposant sur le grillage d'un mélange du chlorure de sodium avec des sulfures, en particulier des pyrites cuivreuses, de la blende, de la galène, puis sur l'oxydation des chlorures par un excès d'air. Ce procédé ne paraît pas pouvoir sortir du domaine de la métallurgie.

Mac Farlane chauffe au moufle, sous pression réduite, 300 kilogrammes de sulfate ferreux desséché, 225 kilogrammes de sel marin décrépité et 75 kilogrammes de sesquioxyde de fer, dans un courant d'air séché sur la chaux caustique, et obtient du sulfate de sodium et un mélange de chlorures ferreux et ferrique que l'action de l'air chaud transforme finalement en chlore et sesquioxyde du fer. Les gaz sont purifiés comme dans le procédé Deacon. Le résidu est mélangé avec 96 kilogrammes de charbon et fondu dans un four à reverbère dont la sole est formée d'un mélange de chaux vive et de scories ba-

siques. La fritte est lessivée, et la solution verte obtenue est débarrassée de fer par un courant d'acide carbonique ; on en retire ainsi par concentration du sel de soude ; le sulfure de fer résiduel est abandonné à l'air pour régénérer du sulfate de fer (?) que l'on sépare par cristallisation. Nous retrouvons donc presque textuellement le procédé de Malherbe et de Kopp.

On retrouve des procédés analogues aux deux précédents dans nombre de brevets.

Deacon fait de l'anhydride sulfurique en faisant passer les gaz des fours à pyrite avec de l'air surchauffé sur sa *masse de contact*, puis dirige le mélange gazeux dans des chambres chaudes sur du chlorure de potassium ou de sodium, en reprenant les gaz sur la *masse de contact* jusqu'à ce que tout l'anhydride sulfureux ait disparu.

Daguin propose de faire passer l'anhydride sulfureux étendu d'air sur un mélange de chlorures et de bioxyde de manganèse.

Hargreaves et Robinson emploient la réaction de l'air sur le sel marin en présence du sesquioxyde de chrôme ou de l'oxyde de manganèse. Le mélange de chlorure et d'oxyde est broyé finement et réduit en briquettes. Après dessication, celles-ci sont empilées dans des chambres chauffées de l'extérieur à la température du rouge et traversées par un courant d'air chaud. Il doit se dégager un mélange de chlore et de vapeur d'eau, ou de chlore, de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique étendu dans un excès d'air que l'on traite comme dans le procédé Deacon. Les auteurs préconisent un mélange de 2 à 3 parties de sesquioxyde de chrome pour 1 de chlorure.

On a également proposé de mettre le chlore en liberté par un phosphate acide en présence d'un excès d'air.

Aucune de ces méthodes n'est entrée dans la pratique industrielle.

Chlore extrait du chlorure de calcium. — On rencontre le chlorure de calcium comme résidu de nombreuses préparations. Depuis l'essor énorme de la fabrication de la soude par l'ammoniaque, on produit des quantités de plus en plus considérables de ce sel, qui jusqu'ici est perdu.

Nous avons vu déjà les efforts infructueux tentés pour en extraire l'acide chlorhydrique.

Solvay, extrêmement gêné pour se débarrasser de ses sous-produits, a cherché d'une façon infatigable à retirer le chlore du chlorure de calcium. Il a préconisé l'emploi de la silice pour mettre le chlore en liberté dans un courant d'air chaud ; puis il a substitué à la silice l'argile calcinée, afin d'éviter la production d'acide chlorhydrique. Pour empêcher la production d'oxychlorure de carbone, il chauffe le mélange par l'extérieur dans une grande tour en maçonnerie traversée par de l'air surchauffé, afin de produire la réaction :

$$CaCl^2 + SiO^2 + O = CaSiO^3 + 2Cl$$

dans la partie moyenne, tandis que la partie supérieure fonctionne comme récupérateur de chaleur et que la partie inférieure est utilisée au chauffage de l'air.

Un brevet ultérieur réclame ce procédé pour l'utilisation de la carnallite et de la kaïnite.

Twynam propose un procédé analogue pour le traitement par la silice de l'oxychlorure de calcium précipité des liqueurs Weldon par un excès de chaux.

Nous voyons reparaître, avec le brevet Bramley, l'emploi des pyrites, calcinées avec le chlorure de calcium, soit dans un courant de vapeur pour produire de l'acide chlorhydrique, soit dans un courant d'air pour produire le chlore.

Dans nombre de procédés on cherche à transformer le chlorure de calcium en chlorure de magnésium dont le traitement est plus facile.

Certains inventeurs utilisent pour cela l'action simultanée de la magnésie caustique et de l'anhydride carbonique. D'autres recourent à l'ébullition du chlorure de calcium avec le carbonate de magnésium.

Tous les procédés basés sur la décomposition directe du chlorure de calcium se heurtent à la même difficulté à savoir la grande quantité de chaleur à fournir pour décomposer le chlorure de calcium. Nous avons déjà insisté sur ce point à propos de la production de l'acide chlorhydrique.

Chlore extrait du chlorure de magnésium. — Si l'on se reporte aux données de la thermochimie, on constate que le traitement du chlorure de magnésium est beaucoup plus économique que celui du chlorure de calcium. On trouve en effet :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{-170}{CaCl^2} + \underset{-58}{H^2O} = \underset{131}{CaO} + \underset{+44}{2(HCl)} = -53 \text{ cal.} \\ \underset{-170}{CaCl^2} + O = \underset{131}{CaO} + 2Cl = -39 \text{ cal.} \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{-151}{MgCl^2} + \underset{-58}{H^2O} = \underset{+144}{MgO} + \underset{+44}{2(HCl)} = -21 \text{ cal.} \\ \underset{-151}{MgCl^2} + O = \underset{+144}{MgO} + 2Cl = -7 \text{ cal.} \end{array}\right.$$

Dans ces calculs, nous n'avons pas fait entrer en ligne de compte la chaleur dépensée pour éliminer l'eau de cristallisation. Cependant elle joue un grand rôle, si l'on réfléchit que du chlorure de magnésium anhydre produit, au contact de l'eau, le bruit d'un fer rouge, aussi bien que l'anhydride phosphorique. Pour passer de l'hydrate $MgCl^2,6H^2O$ au chlore, il faut théoriquement dépenser 107,6 calories.

L'industrie de Stassfürt et celle des eaux résiduaires des marais salants sont capables à elles seules de fournir les quantités de chlorure de magnésium correspondant aux

besoins du monde entier en chlorures décolorants. La dernière source n'est guère utilisable aujourd'hui à cause de la concurrence de l'industrie des sels de potasse à Stassfürt, si bien que le jour où le travail du chlorure de magnésium deviendra absolument pratique, le bassin de Stassfürt serait capable de concentrer et de monopoliser l'industrie du chlore, autant que les frais de transport des matières fabriquées ne s'y opposeraient pas.

On a, d'autre part, fait de nombreuses recherches pour substituer la magnésie à la chaux pour la régénération de l'ammoniaque dans la fabrication de la soude par la méthode à l'ammoniaque. On espérait ainsi faire sur place, aux dépens du chlorure de sodium, soit l'acide chlorhydrique, soit le chlore, et ne pas avoir à tenir compte du prix élevé de la magnésie par ce que cet oxyde serait indéfiniment régénéré.

Weldon avait proposé de soumettre à un courant de gaz carbonique un mélange de carbonate de magnésium et de chlorure de sodium ; le procédé a été reconnu peu pratique de même que le procédé Engel, étudié plus haut, au point de vue de la production du carbonate de potassium.

On se tourna dès lors vers la régénération de l'ammoniaque par la magnésie substituée à la chaux. Là on se heurta à une difficulté que quelques auteurs considérèrent comme inéluctable, à savoir la formation d'un chlorure double d'ammonium et de magnésium, et à une difficulté d'ordre secondaire la très faible solubilité de la magnésie dans l'eau. Ces difficultés sont plutôt apparentes que réelles et, dans les essais pratiques faits sur les indications de Schlœsing à l'usine de Bell, à Middlesborough, on est arrivé à obtenir la régénération complète de l'ammoniaque par la magnésie, à condition d'employer un excès de magnésie et de donner un temps de contact suffisant aux réactifs.

Une autre difficulté se présentait : à savoir la décomposition du chlorure de magnésium pendant la concentration, à partir d'un certain point.

Nous devons à Eschellmann une série d'études de laboratoire sur la décomposition du chlorure de magnésium.

Il résulte de ces expériences que si l'on chauffe du chlorure de magnésium hydraté : $MgCl^2 + 6H^2O$ à la température de 250°, on dégage exactement un tiers du chlore sous forme d'acide chlorhydrique et l'on forme un oxychlorure $2MgO,4MgCl^2,3H^2O$. Ce corps résiste jusqu'à la température de 350°, mais, à partir de ce point, il dégage de nouveau de l'acide chlorhydrique et, vers 550°, la transformation de la masse est telle que la moitié du chlore est dégagée sous forme d'acide chlorhydrique et qu'il reste un résidu ayant pour formule $MgO,MgCl^2$, sous forme d'une masse blanche, cristalline, soyeuse qui se dissout dans l'eau avec un abondant dégagement de chaleur.

La connaissance de ces réactions successives va nous permettre d'étudier les méthodes de Péchiney et de Schlœsing, en notant que, si dans une atmosphère indéfinie, les réactions constatées par Eschellmann sont nettes, elles le seront de moins en moins si nous laissons en présence des produit de *dissociation* les corps *dissociables*.

Méthode de Péchiney-Weldon. — Nous avons vu que, dès 1868, Weldon a proposé de substituer la magnésie à la chaux pour la régénération du bioxyde de manganèse, de façon à retirer du chlorure de magnésium l'acide chlorhydrique ordinairement perdu par sa méthode primitive. Weldon avait abandonné ce procédé quand il eut constaté que le manganèse ne jouait aucun rôle dans sa méthode nouvelle. Il chercha alors à obtenir du chlorure de magnésium aux dépens du chlorure de calcium, grâce à l'emploi du gaz carbonique sous pression, mais il ne poursuivit pas longtemps cette idée.

